# कुछ अभ्यासार्थ प्रश्नों के उत्तर

## एकक 1

| | | | |
|---|---|---|---|
| **1.11** | 106.57 u | **1.13** | 143.1 pm |
| **1.15** | 8.97 g $cm^{-3}$ | **1.16** | $Ni^{2+}$ = 96% और $Ni^{3+}$ = 4% |
| **1.24** | (i) 354 pm (ii) $2.26 \times 10^{22}$ एकक कोष्ठिकाएं | **1.25** | $6.02 \times 10^{18}$ धनायन रिक्तिका $मोल^{-1}$ |

## एकक 2

| | | | |
|---|---|---|---|
| **2.4** | 16.23 M | **2.5** | 0.617 m, 0.01 तथा 0.99, 0.67 |
| **2.6** | 157.8 mL | **2.7** | 33.5% |
| **2.8** | 17.95 m तथा 9.10 M | **2.9** | ~$1.5 \times 10^{-3}$%, $1.25 \times 10^{-4}$ m |
| **2.15** | 40.907 g $mol^{-1}$ | **2.16** | 73.58 *k* Pa |
| **2.17** | 12.08 k Pa | **2.18** | 10 g |
| **2.19** | 23 g $mol^{-1}$, 3.53 kPa | **2.20** | 269.07 K |
| **2.21** | A = 25.58 u तथा B = 42.64 u | **2.22** | 0.061 M |
| **2.24** | KCl, $CH_3OH$, $CH_3CN$, साइक्लोहेक्सेन | **2.25** | टॉलूईन, क्लोफॉर्म, फ़ीनॉल, पेन्टेनॉल फार्मिक अम्ल, एथिलीन ग्लाइकॉल |
| **2.26** | 5 m | **2.27** | $2.45 \times 10^{-8}$ M |
| **2.28** | 1.424% | **2.29** | जल का 3.2 g |
| **2.30** | 4.575 g | **2.32** | $0.65^0$ |
| **2.33** | i = 1.0753, $K_a$ = $3.07 \times 10^{-3}$ | **2.34** | 17.44 mm Hg |
| **2.35** | $178 \times 10^{-5}$ | **2.36** | 280.7 torr, 32 torr |
| **2.38** | 0.6 तथा 0.4 | **2.39** | $x_{O_2}$ $4.6 \times 10^{-5}$, $x_{N_2}$ $9.22 \times 10^{-5}$ |
| **2.40** | 0.03 mol $CaCl_2$ | **2.41** | $5.27 \times 10^{-3}$ atm. |

## एकक 3

**3.4** (i) $E^\ominus$ = 0.34V, $\Delta_rG^\ominus$ = –196.86 kJ $mol^{-1}$, K = $3.124 \times 10^{34}$
(ii) $E^\ominus$ = 0.03V, $\Delta_rG^\ominus$ = –2.895 kJ $mol^{-1}$, K = 3.2

**3.5** (i) 2.68 V, (ii) 0.53 V, (iii) 0.08 V, (iv) –1.289 V

| | | | |
|---|---|---|---|
| **3.6** | 1.56 V | **3.8** | 124.0 S $cm^2$ $mol^{-1}$ |
| **3.9** | 0.219 $cm^{-1}$ | **3.11** | $1.85 \times 10^{-5}$ |
| **3.12** | 3F, 2F, 5F | **3.13** | 1F, 4.44F |
| **3.14** | 2F, 1F | **3.15** | 1.8258 g |

**3.16** 14.40 min, कॉपर 0.427 g, ज़िंक 0.437 g

## एकक 4

**4.2** (i) $8.0 \times 10^{-9}$ mol $L^{-1}$ $s^{-1}$; $3.89 \times 10^{-9}$ mol $L^{-1}$ $s^{-1}$

**4.4** $bar^{-1/2}s^{-1}$



2022-23

© NCERT not to be republished

4.6 (i) 4 गुना (ii) ¼ गुना

4.8 (i) $4.67 \times 10^{-3}$ mol $L^{-1}s^{-1}$ (ii) $1.98 \times 10^{-2}$ $s^{-1}$

4.9 (i) वेग = $k[A][B]^2$ (ii) 9 गुना

4.10 A के लिए अभिक्रिया की कोटि 1.5 है तथा B के लिए शून्य है।

4.11 वेग नियम = $k[A][B]^2$; वेग स्थिरांक = 6.0 $M^{-2}min^{-1}$

4.13 (i) $3.47 \times 10^{-3}$ सेकंड (ii) 0.35 मिनट (iii) 0.173 वर्ष

4.14 1845 वर्ष

4.16 $4.6 \times 10^{-2}$ s

4.17 0.7814 μg तथा 0.227 μg.

4.19 77.7 मिनट

4.20 $2.20 \times 10^{-3}$ $s^{-1}$

4.21 $2.23 \times 10^{-3}$ $s^{-1}$, $7.8 \times 10^{-4}$ atm $s^{-1}$

4.23 $3.9 \times 10^{12}$ $s^{-1}$

4.24 0.135 M

4.25 0.158 M

4.26 232.79 kJ $mol^{-1}$

4.27 239.339 kJ $mol^{-1}$

4.28 24°C

4.29 $E_a$ = 76.750 kJ $mol^{-1}$, $k = 0.9965 \times 10^{-2}$ $s^{-1}$

4.30 52.8 kJ $mol^{-1}$

## एकक 6

**6.1** ज़िंक अत्यधिक क्रियाशील धातु है। इसको $ZnSO_4$ विलयन से आसानी से प्रतिस्थापित करना संभव नहीं है।

**6.2** यह इसमें से एक घटक के साथ संकुल बनाता है एवं इसे झाग में आने से रोकता है।

**6.3** अधिकांश सल्फाइडों के विरचन की गिब्ज़ ऊर्जा $CS_2$ के विरचन से अधिक होती है। वास्तव में $CS_2$ एक उष्माशोषी यौगिक है अतः अपचयन से पहले सल्फाइड अयस्कों का संगत ऑक्साइडों में भर्जन करना एक सामान्य प्रक्रिया है।

**6.5** CO

**6.6** सेलेनियम, टेल्यूरियम, चाँदी, सोना इत्यादि धातुएं, ऐनोड, पंक में उपस्थित हैं क्योंकि ये कॉपर की अपेक्षा कम क्रियाशील होती हैं।

**6.9** सिलिका, मेट में उपस्थित $Fe_2O_3$ के साथ सिलिकेट, $FeSiO_3$, निर्मित कर इसे निष्कासित करती है।

**6.15** कच्चे लोहे के साथ रद्दी लोहे तथा कोक को गलाकर ढलवाँ लोहा बनाया जाता है। इसमें कच्चे आयरन की अपेक्षा कम मात्रा में कार्बन (3%) होता है।

**6.17** $Fe_2O_3$ जैसी क्षारक अशुद्धियों के निष्कासन के लिए

**6.18** मिश्रण के गलनांक को कम करने के लिए

**6.20** यदि इसमें CO का उपयोग अपचायक के रूप में करते हैं तो अपचयन में अधिक उच्च ताप की आवश्यकता होगी।

**6.21** हाँ $2Cr + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Cr_2O_3 \quad \Delta_rG^\ominus = -540 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$2Al + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Al_2O_3 \quad \Delta_rG^\ominus = -827 \text{ kJ mol}^{-1}$$

अतः $Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Cr$

$\Delta_rG^\ominus = -827 - (-540)$

$= -287$ kJ $mol^{-1}$

**6.22** कार्बन बेहतर अपचायक है।

**6.25** ग्रैफाइट की छड़ ऐनोड की तरह प्रयुक्त होती है तथा वैद्युतअपघटन के दौरान CO एवं $CO_2$ बनने के कारण समाप्त होती रहती है।

**6.28** 1600 K के ऊपर Al, MgO को अपचित करता है।



© NCERT not to be republished

## एकक 7

**7.10** क्योंकि नाइट्रोजन सहसंयोजकता का विस्तार 4 से अधिक नहीं कर सकती।

**7.20** फ्रिऑन

**7.22** यह वर्षा जल में विलेय होकर अम्ल वर्षा उत्पन्न करता है।

**7.23** इलेक्ट्रॉन को ग्रहण करने की प्रबल प्रवृत्ति के कारण हैलोजन प्रबल ऑक्सीकारक का कार्य करते हैं।

**7.24** छोटे आकार तथा उच्च विद्युतऋणात्मकता के कारण यह उच्चतर ऑक्सोअम्लों में केंद्रीय परमाणु के रूप में उपयोग में नहीं आ सकता।

**7.25** नाइट्रोजन का आकार क्लोरीन से छोटा होता है। छोटे आकार हाइड्रोजन आबंध बनने में सहायक होते हैं।

**7.30** $O_2PtF_6$ के संश्लेषण ने बर्टलेट को $XePtF_6$ के निर्माण के लिए प्रेरित किया क्योंकि Xe व $O_2$ की आयनन एन्थैल्पी लगभग समान हैं।

**7.31** (i) +3 (ii) +3 (iii) –3 (iv) +5 (v) +5

**7.34** ClF, हाँ

**7.36** (i) $I_2 < F_2 < Br_2 < Cl_2$

(ii) $HF < HCl < HBr < HI$

(iii) $BiH_3 \leq SbH_3 < AsH_3 < PH_3 < NH_3$

**7.37** (ii) $NeF_2$

**7.38** (i) $XeF_4$ (ii) $XeF_2$ (iii) $XeO_3$

## एकक 8

**8.2** $Mn^{2+}$ के $3d^5$ विन्यास के कारण उच्च स्थायित्व होता है।

**8.5** स्थायी ऑक्सीकरण अवस्थाएँ

$3d^3$ (वैनेडियम) (+2), +3, +4, +5

$3d^5$ (क्रोमियम) +3, +4, +6

$3d^5$ (मैंगनीज़) +2, +4, +6, +7

$3d^8$ (निकैल) +2, +3, (संकुलों में)

$3d^4$ मूल अवस्था में कोई $d^4$ विन्यास नहीं होता।

**8.6** वैनेडेट $VO_3^-$, क्रोमेट $CrO_4^{2-}$, परमैंगनेट $MnO_4^-$

**8.10** +3 ऑक्सीकरण अवस्था लैन्थेनॉयडों की सामान्य ऑक्सीकरण अवस्था है। +3 ऑक्सीकरण अवस्था के अतिरिक्त कुछ लैन्थेनॉयड +2 तथा +4 ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्रदर्शित करते हैं।

**8.13** संक्रमण तत्वों में ऑक्सीकरण अवस्था +1 से उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्थाएँ में एक के अंतर से परिवर्तित होते हैं। उदाहरणार्थ, मैंगनीज़ में +2, +3, +4, +5, +6, +7 में परिवर्तन हो सकता है। जबकि असंक्रमण तत्वों में यह परिवर्तन चयनात्मक है। इनमें सदैव दो का अंतर होता है जैसे, +2, +4, या +3, +5, +4, +6 आदि।

**8.18** $Sc^{3+}$ को छोड़ कर, आभरित $d$– कक्षकों की उपस्थिति के कारण अन्य सभी जलीय विलयन में रंगीन होंगे तथा यह $d$–$d$ संक्रमंण देगा।

**8.21** (i) $Cr^{2+}$ एक अपचायक है जिसमें $d^4$ से $d^3$ परिवर्तन हो जाता है। $d^3$ का विन्यास $(t_{2g}^3)$ अधिक स्थायी है। Mn(III) से Mn(II) में परिवर्तन $3d^4$ से $3d^5$; $3d^5$ एक स्थायी विन्यास है।

(ii) CFSE के कारण जो तृतीय आयनीकरण ऊर्जा से अधिक ऊर्जा की पूर्ती करती है।

(iii) जलयोजन अथवा जालक ऊर्जा $d$ इलेक्ट्रॉन को निकालने के लिए आवश्यक आयनन एन्थैल्पी की क्षति पूर्ती करती है।

**8.23** Cu (+1) स्थायी ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं, जिसके फलस्वरूप $3d^{10}$ विन्यास होता है।

**8.24** अयुगलित इलेक्ट्रॉन $Mn^{3+}$=4; $Cr^{3+}$=3; $V^{3+}$=2; $Ti^{3}$=1; सर्वाधिक स्थायी $Cr^{3+}$।





© NCERT not to be republished

**8.28** द्वितीय भाग 59, 95,102।

**8.30** लारेंशियम 103, +3

**8.36** $Ti^{2+}=2$, $V^{2+}=3$, $Cr^{3+}=3$, $Mn^{2+}=5$, $Fe^{2+}=6$, $Fe^{3+}=5$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}=8$, $Cu^{2+}=9$

**8.38** $M\sqrt{n(n+2)}$ = 2.2, n ≈ 1, $d^2sp^3$, $CN^-$ प्रबल लिगण्ड

= 5.3, n ≈ 4, $sp^3d^2$, $H_2O$ दुर्बल लिगण्ड

= 5.9, n ≈ 5, $sp^3$, $Cl^-$ दुर्बल लिगण्ड

## एकक 9

**9.5** (i) +3 (ii) +3 (iii) +2 (iv) +3 (v) +3

**9.6** (i) $[Zn(OH)_4]^{2-}$ (v) $[Co(NH_3)_5(ONO)]^{2+}$ (ix) $[CuBr_4]^{2-}$

(ii) $K_2[PdCl_4]$ (vi) $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$ (x) $[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$

(iii) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (vii) $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$

(iv) $K_2[Ni(CN)_4]$ (viii) $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$

**9.9** (i) $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$; Nil

(ii) $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ ; दो (*fac*- तथा *mer*-)

**9.12** तीन (दो **समपक्ष** तथा एक **विपक्ष**)

**9.13** जलीय विलयन में $CuSO_4$ का अस्तित्व $[Cu(H_2O)_4]SO_4$ है, जिसका नीला रंग $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ आयनों के कारण होता है।

(i) KF मिलाने पर, दुर्बल $H_2O$ लिगन्ड $F^-$ लिगन्डों द्वारा प्रतिस्थापित होते हैं तथा $[CuF_4]^{2+}$ आयन बनते हैं जो हरा अवक्षेप देते हैं।

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4F^- \rightarrow [CuF_4]^{2-} + 4H_2O$$

(ii) जब KCl मिलाया जाता है, $Cl^-$ लिगन्ड दुर्बल $H_2O$ लिगन्डों को प्रतिस्थापित कर $[CuCl_4)^{2-}$ आयन बनाते हैं जिनका रंग चमकीला हरा होता है।

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4Cl^- \rightarrow [CuCl_4]^{2-} + 4H_2O$$

**9.14** $[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4\ CN^- \rightarrow [Cu(CN)_4]^{2-} + 4H_20$

चूँकि $CN^-$ एक प्रबल लिगन्ड है, यह $Cu^{2+}$ आयन के साथ बहुत स्थायी संकुल बनाता है। $H_2S$ गैस प्रवाहित करने पर, CuS का अवक्षेप बनता है तथा मुक्त $Cu^{2+}$ आयन उपलब्ध नहीं रहते।

**9.23** *d*-कक्षक का अधिग्रहण

(i) OS = +3, CN = 6, d-कक्षकों का अभिग्रहण ($t_{2g}^6\ e_g^0$),

(ii) OS = +3, CN = 6, $d^3$ ($t_{2g}^3$),

(iii) OS = +2, CN = 4, $d^7$ ( $t_{2g}^5\ e_g^2$),

(iv) OS = +2, CN = 6, $d^5$ ($t_{2g}^3\ e_g^2$).

**9.28** (iii) **9.29** (ii) **9.30** (iii) **9.31** (iii)

**9.32** (i) स्पेक्ट्रमी-रासायनिक श्रेणी में लिगन्डों का क्रम–

$H_2O < NH_3 < NO_2^-$

अतः प्रेक्षित प्रकाश की ऊर्जा निम्न क्रम में होगी

$[Ni(H_2O)_6]^{2+} < [Ni(NH_3)_6]^{2+} < [Ni(NO_2)_6]^{4-}$

इस प्रकार अवशोषित तरंगदैर्घ्य ($E = hc/\lambda$) का क्रम इसके विपरीत होगा।



© NCERT not to be republished

12087CH01

# एकक 1

# ठोस अवस्था

## उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप –

- ठोस अवस्था के सामान्य अभिलक्षणों का वर्णन कर सकेंगे;
- अक्रिस्टलीय और क्रिस्टलीय ठोसों के मध्य विभेद कर सकेंगे;
- क्रिस्टलीय ठोसों को बंधन बलों की प्रकृति के आधार पर वर्गीकृत कर सकेंगे;
- क्रिस्टल जालक और एकक कोष्ठिका को परिभाषित कर सकेंगे;
- कणों के निविड संकुलन की व्याख्या कर सकेंगे;
- विभिन्न प्रकार की रिक्तियों और निविड संकुलित संरचनाओं का वर्णन कर सकेंगे;
- विभिन्न प्रकार की घनीय एकक कोष्ठिकाओं की संकुलन क्षमता का परिकलन कर सकेंगे;
- पदार्थ के घनत्व और उसकी एकक कोष्ठिका के गुणों में सहसंबंध स्थापित कर सकेंगे;
- ठोसों में अपूर्णताओं और उनके गुणों पर अपूर्णताओं के प्रभावों का वर्णन कर सकेंगे;
- ठोसों के विद्युतीय व चुंबकीय गुणों और उनकी संरचना में सहसंबंध स्थापित कर सकेंगे।

*"ठोस पदार्थों जैसे कि उच्च तापीय अतिचालक, जैव सुसंगत प्लास्टिक, सिलिकॉन चिप्स आदि की विपुल बहुतायत विज्ञान के भविष्य के विकास में चहुँमुखी भूमिका के निर्वहन के लिए नियत है।"*

हम अपने पूर्व अध्ययन से जानते हैं कि द्रवों और गैसों को उनकी प्रवाह क्षमता के कारण *तरल* कहा जाता है। इन दोनों अवस्थाओं में तरलता अणुओं की स्वतंत्र गति के कारण होती है। इसके विपरीत, ठोसों के अवयवी कणों की स्थितियाँ नियत होती हैं और वे केवल अपनी माध्य स्थितियों के चारों ओर दोलन करते हैं। इससे ठोसों की कठोरता स्पष्ट होती है। ये गुण अवयवी कणों की प्रकृति और उनके मध्य परिचालित बंधन बलों पर निर्भर करते हैं। संरचना एवं गुणों के मध्य सहसंबंध वांछनीय गुणों वाले नये ठोस पदार्थों की खोज में सहायता करता है। उदाहरणार्थ कार्बन नैनोट्यूब नए पदार्थ हैं, जिनकी क्षमता ऐसे पदार्थ देने की है जो स्टील से अधिक मज़बूत हों, ऐलुमिनियम से हलके हों और ताँबे से अधिक चालकता वाले हों। इस प्रकार के पदार्थ भविष्य में विज्ञान एवं समाज के विकास के लिए विस्तृत भूमिका निभा सकते हैं। कुछ अन्य पदार्थ जिनसे भविष्य में महत्वपूर्ण भूमिका निभाने की अपेक्षा है वे हैं – उच्च तापीय अतिचालक, चुंबकीय पदार्थ, पैकेज के लिए जैव निम्नीकरणीय बहुलक, शल्यक रोपण में प्रयुक्त जैवसुनम्य (Biocompliant) ठोस। अतः वर्तमान स्थितियों में इस अवस्था का अध्ययन और अधिक महत्वपूर्ण हो जाता है।

इस एकक में हम कणों की विभिन्न सम्भव व्यवस्थाओं से प्राप्त अनेक प्रकार की संरचनाओं का विवेचन करेंगे और छान-बीन करेंगे कि संरचनात्मक इकाइयों के अलग-अलग प्रकार से व्यवस्थित होने से ठोसों के गुण क्यों परिवर्तित हो जाते हैं। हम यह भी जानेंगे कि संरचनात्मक अपूर्णताओं अथवा अपद्रव्यों की अल्प मात्रा में उपस्थिति से ये गुण किस प्रकार से रूपांतरित होते हैं।

© NCERT not to be republished

## 1.1 ठोस अवस्था के सामान्य अभिलक्षण

कक्षा XI में आप सीख चुके हैं कि पदार्थ तीन अवस्थाओं– ठोस, द्रव और गैस में पाये जाते हैं। ताप और दाब की दी गई निश्चित परिस्थितियों में, किसी पदार्थ की इनमें से कौन सी अवस्था अधिक स्थायी होगी, दो विरोधी कारकों के सम्मिलित प्रभाव पर निर्भर करती है। यह हैं अंतराआण्विक बलों की अणुओं, परमाणुओं अथवा आयनों को समीप रखने की प्रवृत्ति एवं उष्मीय ऊर्जा जिसकी प्रवृत्ति उनकी गति बढ़ाकर पृथक रखने की होती है। पर्याप्त निम्न तापमान पर उष्मीय ऊर्जा निम्न होती है और अंतराआण्विक बल उन्हें इतना समीप कर देते हैं कि वे एक-दूसरे के साथ चिपक जाते हैं और निश्चित स्थितियाँ अध्यासित कर लेते हैं। यह अब भी अपनी माध्य स्थितियों के चारों ओर दोलन कर सकते हैं और पदार्थ ठोस अवस्था में रहता है। ठोस अवस्था के अभिलक्षणिक गुणधर्म निम्नलिखित हैं–

(i) वे निश्चित द्रव्यमान, आयतन एवं आकार के होते हैं।

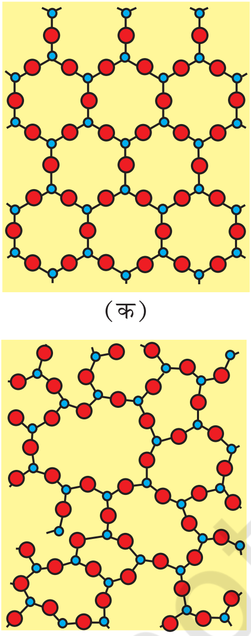
(ii) अंतराआण्विक दूरियाँ लघु होती हैं।

(iii) अंतराआण्विक बल प्रबल होते हैं।

(iv) उनके अवयवी कणों (परमाणुओं, अणुओं अथवा आयनों) की स्थितियाँ निश्चित होती हैं और यह कण केवल अपनी माध्य स्थितियों के चारों ओर दोलन कर सकते हैं।

(v) वे असंपीड्य और कठोर होते हैं।

## 1.2 अक्रिस्टलीय एवं क्रिस्टलीय ठोस



(क)

(ख)

*चित्र 1.1– (क) क्वार्ट्ज़ और (ख) क्वार्ट्ज़ काँच की द्विविमीय संरचना*

ठोसों को उनके अवयवी कणों की व्यवस्था में उपस्थित क्रम की प्रकृति के आधार पर *क्रिस्टलीय* और *अक्रिस्टलीय* में वर्गीकृत किया जा सकता है। क्रिस्टलीय ठोस साधारणत: लघु क्रिस्टलों की अत्यधिक संख्या से बना होता है, उनमें प्रत्येक का निश्चित अभिलक्षणिक ज्यामितीय आकार होता है। क्रिस्टल में अवयवी कणों (परमाणुओं, अणुओं अथवा आयनों) का क्रम सुव्यवस्थित होता है तथा इसकी तीनों विभाओं में पुनरावृत्ति होती है। यदि हम क्रिस्टल के एक भाग में कणों की स्थिति का अवलोकन करें तो हम क्रिस्टल के किसी दूसरे भाग में कणों की स्थिति का सही-सही पूर्वानुमान लगा सकते हैं। चाहे वह अवलोकन किए जा रहे भाग से कितनी भी दूर क्यों न हो अत: क्रिस्टल में दीर्घ परासी व्यवस्था होती है अर्थात् कणों की व्यवस्था का पैटर्न नियमित होता है जिसकी संपूर्ण क्रिस्टल में एक से अंतराल पर पुनरावृत्ति होती है। सोडियम क्लोराइड और क्वार्ट्ज़ क्रिस्टलीय ठोसों के विशिष्ट उदाहरण हैं। काँच, रबड़ और बहुत से प्लास्टिकों के द्रव, जब ठंडा करने पर ठोस अवस्था में आते हैं तो क्रिस्टल नहीं बनाते। यह अक्रिस्टलीय ठोस कहलाते हैं। अक्रिस्टलीय ठोस ग्रीक शब्द *अमोरफ़ोस* से बना है जिसका अर्थ है आकृति नहीं होना। अक्रिस्टलीय ठोस असमाकृति के कणों से बने होते हैं। इन ठोसों में अवयवी कणों (परमाणुओं, अणुओं अथवा आयनों) की व्यवस्था केवल *लघु परासी व्यवस्था* होती है। ऐसी व्यवस्था में नियमित और आवर्ती पुनरावृत पैटर्न केवल अल्प दूरियों तक देखा जाता है। नियमित भाग बिखरे होते हैं और इनके बीच व्यवस्था क्रम अनियमित होते हैं। क्वार्ट्ज़ (क्रिस्टलीय) और क्वार्ट्ज़ काँच (अक्रिस्टलीय) की संरचनाएं क्रमश: चित्र 1.1 (क) और (ख) में दर्शायी गई हैं। यद्यपि दोनों संरचनाएं लगभग समरूप हैं, फिर भी अक्रिस्टलीय क्वार्ट्ज़ कांच में *दीर्घ परासी व्यवस्था* नहीं है। अक्रिस्टलीय ठोसों की संरचना द्रवों के सदृश होती हैं। अवयवी कणों की व्यवस्था में अंतर के कारण दोनों प्रकार के ठोसों के गुण भिन्न होते हैं।

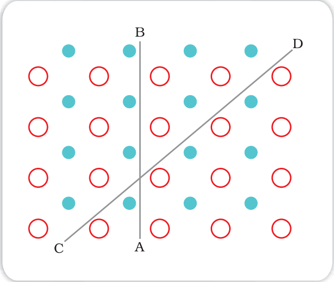
क्रिस्टलीय ठोसों का गलनांक निश्चित होता है। यह एक विशिष्ट ताप पर पिघल कर द्रव बन जाते हैं। दूसरी ओर अक्रिस्टलीय ठोस ताप के एक निश्चित परास पर नरम होकर पिघलते हैं और बहने लगते हैं तथा गलाकर साँचे में ढाले जा सकते हैं और इनसे विभिन्न



2022-23

© NCERT not to be republished

आकृतियाँ बनाई जा सकती हैं। अक्रिस्टलीय ठोसों की संरचना द्रवों के सदृश होती है और इन्हें आसानी से अत्यधिक श्यानता वाले द्रव मान लिया जाता है। किसी एक तापमान पर वे क्रिस्टलीय बन सकते हैं। क्रिस्टलीकरण के कारण, प्राचीन सभ्यता की काँच की कुछ वस्तुओं की दृश्यता में दूधियापन पाया गया है। द्रवों के सदृश, अक्रिस्टलीय ठोसों में प्रवाह की प्रवृत्ति होती है, यद्यपि यह बहुत मंद होता है। अत: कभी-कभी इन्हें *आभासी ठोस* अथवा *अतिशीतित द्रव* कहा जाता है। अक्रिस्टलीय ठोसों की प्रकृति *समदैशिक* होती है। इनके याँत्रिक शक्ति, अपवर्तनांक तथा विद्युत चालकता जैसे गुण सभी दिशाओं में समान होते हैं। इसका कारण यह है कि उनमें *दीर्घ परासी* व्यवस्था नहीं होती और सभी दिशाओं में कणों की व्यवस्था निश्चित नहीं होती अत: सभी दिशाओं में समग्र व्यवस्था एक समान हो जाती है इसलिए किसी भी भौतिक गुण का मान हर दिशा में समान होगा।




*चित्र 1.2– क्रिस्टलों में विषम दैशिकता भिन्न-भिन्न दिशाओं में कणों की भिन्न-भिन्न व्यवस्था से प्राप्त होती है।*

क्रिस्टलीय ठोस *विषमदैशिक* प्रकृति के होते हैं अर्थात् उनके कुछ भौतिक गुण जैसे विद्युतीय प्रतिरोधकता और अपवर्तनांक एक ही क्रिस्टल में भिन्न-भिन्न दिशाओं में मापने पर भिन्न-भिन्न मान प्रदर्शित करते हैं। यह अलग-अलग दिशाओं में कणों की भिन्न व्यवस्था से उत्पन्न होता है। यह चित्र 1.2 से स्पष्ट होता है। इस चित्र में दो भिन्न प्रकार के परमाणुओं की व्यवस्था का दो विमाओं में साधारण पैटर्न दिखाया गया है। चित्र में दिखाया गया है कि प्रतिरूपण बल जैसा यांत्रिक गुण दो दिशाओं में बिलकुल अलग हो सकता है। CD दिशा में विरूपण से उस पंक्ति में विस्थापन होता है जिसमें दो भिन्न प्रकार के अणु हैं जबकि AB दिशा में एक ही प्रकार के अणुओं का विस्थापन होता है। इन भिन्नताओं को सारणी 1.1 में संक्षेप में दिया गया है।

क्रिस्टलीय और अक्रिस्टलीय ठोसों के अलावा भी कुछ ठोस होते हैं जो देखने से तो अक्रिस्टलीय लगते हैं परंतु इनकी संरचना क्रिस्टली होती है। इन्हें बहुक्रिस्टली ठोस कहते हैं। धातुएँ अक्सर बहुक्रिस्टली अवस्था में होती हैं। इनमें क्रिस्टल इस प्रकार से अभिमुख होते हैं कि धातु का नमूना समदैशिक लगता है यद्यपि अकेला क्रिस्टल विषमदैशिक होता है। अक्रिस्टलीय ठोस उपयोगी पदार्थ होते हैं। काँच, रबर और प्लास्टिक के हमारे दैनिक जीवन में अनेक अनुप्रयोग हैं। अक्रिस्टलीय सिलिकन सूर्य के प्रकाश का विद्युत में रूपांतरण करने के लिए उपलब्ध श्रेष्ठतम प्रकाश-वोल्टीय (photovoltaic) पदार्थ है।

**सारणी 1.1– क्रिस्टलीय और अक्रिस्टलीय ठोसों के मध्य विभेद**

| गुण | क्रिस्टलीय ठोस | अक्रिस्टलीय ठोस |
|---|---|---|
| आकार | निश्चित अभिलक्षणिक ज्यामितीय आकार | असमाकृति आकार |
| गलनांक | निश्चित और अभिलक्षणिक ताप पर पिघलते हैं। | ताप के एक परास में धीरे-धीरे नरम पड़ते हैं |
| विदलन गुण | तेज धार वाले औज़ार से काटने पर यह दो टुकड़ों में विभक्त हो जाते हैं और नई जनित सतहें सपाट और चिकनी होती हैं। | तेज धार वाले औज़ार से काटने पर, यह अनियमित सतहों वाले दो टुकड़ों में कट जाते हैं। |
| गलन एन्थैल्पी | इनकी गलन एन्थैल्पी निश्चित और अभिलक्षणिक होती है। | इनकी गलन एन्थैल्पी निश्चित नहीं होती। |
| दैशिकता | विषमदैशिक प्रकृति के होते हैं। | समदैशिक प्रकृति के होते हैं। |
| प्रकृति | वास्तविक ठोस | आभासी ठोस अथवा अतिशीतित द्रव |
| अवयवी कणों की व्यवस्था में क्रम | दीर्घ परासी व्यवस्था | केवल लघु परासी व्यवस्था |



© NCERT not to be republished

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**1.1** ठोस कठोर क्यों होते हैं?

**1.2** ठोसों का आयतन निश्चित क्यों होता है?

**1.3** निम्नलिखित को अक्रिस्टलीय तथा क्रिस्टलीय ठोसों में वर्गीकृत कीजिए।
पॉलियूरिथेन, नैफ़्थैलीन, बेन्ज़ोइक अम्ल, टेफ्लॉन, पोटैशियम नाइट्रेट, सेलोफेन, पॉलिवाइनिल क्लोराइड, रेशाकाँच, ताँबा।

**1.4** एक ठोस के अपवर्तनांक का सभी दिशाओं में समान मान प्रेक्षित होता है। इस ठोस की प्रकृति पर टिप्पणी कीजिए। क्या यह विदलन गुण प्रदर्शित करेगा?

## 1.3 क्रिस्टलीय ठोसों का वर्गीकरण

खंड 1.2 में हमने अक्रिस्टलीय पदार्थों के बारे में जाना और यह भी जाना कि उनमें लघु परासी व्यवस्था होती है। तथापि, अधिकतर ठोस पदार्थ क्रिस्टलीय प्रकृति के होते हैं। उदाहरण के लिए सभी धात्विक तत्व; जैसे– लोहा, ताँबा और चाँदी; अधात्विक तत्व; जैसे– सल्फर, फ़ॉसफ़ोरस और आयोडीन एवं यौगिक जैसे सोडियम क्लोराइड, ज़िंक सल्फाइड और नैफ़्थैलीन क्रिस्टलीय ठोस हैं।

क्रिस्टलीय ठोसों को विभिन्न प्रकार से वर्गीकृत किया जा सकता है। यह विधि उद्देश्य पर निर्भर करती है यहाँ हम क्रिस्टलीय ठोसों को अंतराआण्विक बलों की प्रकृति के आधार पर अथवा आबंधों के आधार पर वर्गीकृत करेंगे जो संरचनात्मक कणों को एक साथ रखते हैं वह हैं – (1) वान्डरवाल्स बल, (2) आयनिक आबंध, (3) सहसंयोजक आबंध, (4) धात्विक आबंध)। इस आधार पर क्रिस्टलीय ठोसों को चार संवर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है। ये हैं, आण्विक, आयनिक, धात्विक और सहसंयोजक ठोस। आइए, अब हम इन संवर्गों के बारे में जानें।

### 1.3.1 आण्विक ठोस

आण्विक ठोसों के अवयवी कण अणु होते हैं। इन्हें निम्नलिखित संवर्गों में और अधिक प्रविभाजित किया गया है –

**(i) अध्रुवी आण्विक ठोस**

इनके अंतर्गत वे ठोस आते हैं जो या तो परमाणुओं; उदाहरणार्थ, निम्न ताप पर ऑर्गन और हीलियम अथवा अध्रुवी सहसंयोजक बंधों से बने अणुओं, उदाहरणार्थ, निम्न ताप पर $H_2$, $Cl_2$ और $I_2$ द्वारा बने होते हैं। इन ठोसों में परमाणु अथवा अणु दुर्बल परिक्षेपण बलों अथवा लंडन बलों द्वारा बँधे रहते हैं जिनके बारे में आप कक्षा XI में सीख चुके हैं। यह ठोस मुलायम और विद्युत के अचालक होते हैं। यह निम्न गलनांकी होते हैं और सामान्यत: कमरे के ताप और दाब पर द्रव अथवा गैसीय अवस्था में होते हैं।

**(ii) ध्रुवीय-आण्विक ठोस**

HCl, $SO_2$ आदि पदार्थों के अणु ध्रुवीय सहसंयोजक बंधों से बने होते हैं। ऐसे ठोसों में अणु अपेक्षाकृत प्रबल द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्यक्रियाओं से एक दूसरे के साथ बँधे रहते हैं। यह ठोस मुलायम और विद्युत के अचालक होते हैं। इनके गलनांक अध्रुवी आण्विक ठोसों से अधिक होते हैं फिर भी इनमें से अधिकतर कमरे के ताप और दाब पर गैस अथवा द्रव हैं। ठोस $SO_2$ और ठोस $NH_3$ ऐसे ठोसों के कुछ उदाहरण हैं।



2022-23

**(iii) हाइड्रोजन आबंधित आण्विक ठोस**

ऐसे ठोसों के अणुओं में H, और F,O अथवा N परमाणुओं के मध्य ध्रुवीय-सहसंयोजक बंध होते हैं। प्रबल हाइड्रोजन आबंधन ऐसे ठोसों के अणुओं, जैसे $H_2O$ (बर्फ), को बंधित करते हैं। यह विद्युत के अचालक हैं। सामान्यत: यह कमरे के ताप और दाब पर वाष्पशील द्रव अथवा मुलायम ठोस होते हैं।

## 1.3.2 आयनिक ठोस

आयनिक ठोसों के अवयवी कण आयन होते हैं। ऐसे ठोसों का निर्माण धनायनों और ऋणायनों के त्रिविमीय विन्यासों में प्रबल कूलॉमी (स्थिर वैद्युत) बलों से बँधने पर होता है। यह ठोस कठोर और भंगुर प्रकृति के होते हैं। इनके गलनांक और क्वथनांक उच्च होते हैं। चूँकि इसमें आयन गमन के लिए स्वतंत्र नहीं होते, अत: ये ठोस अवस्था में विद्युतरोधी होते हैं। तथापि गलित अवस्था में अथवा जल में घोलने पर, आयन गमन के लिए मुक्त हो जाते हैं और वे विद्युत का संचालन करते हैं।

## 1.3.3 धात्विक ठोस

धातुएं, मुक्त इलेक्ट्रॉनों के समुद्र से घिरे और उनके द्वारा संलग्नित धनायनों का व्यवस्थित संग्रह हैं। ये इलेक्ट्रॉन गतिशील होते हैं और क्रिस्टल में सर्वत्र समरूप से विस्तारित होते हैं। प्रत्येक धात्विक परमाणु इस गतिशील इलेक्ट्रॉनों के समुद्र में एक अथवा अधिक इलेक्ट्रॉनों का योगदान देता है। ये मुक्त और गतिशील इलेक्ट्रॉन, धातुओं की उच्च वैद्युत और ऊष्मीय चालकता के लिए उत्तरदायी होते हैं। विद्युत क्षेत्र प्रयुक्त करने पर, ये इलेक्ट्रॉन धनायनों के नेटवर्क में सतत प्रवाह करते हैं। इसी प्रकार जब धातु के एक भाग में ऊष्मा संभरित की जाती है तो ऊष्मीय ऊर्जा, मुक्त इलेक्ट्रॉनों द्वारा, सर्वत्र एक समान रूप से विस्तारित हो जाती है। धातुओं की दूसरी महत्वपूर्ण विशेषताएं कुछ स्थितियों में उनकी चमक और रंग हैं। यह भी उनमें उपस्थित मुक्त इलेक्ट्रॉनों के कारण होती हैं। धातुएं अत्यधिक आघातवर्धनीय और तन्य होती हैं।

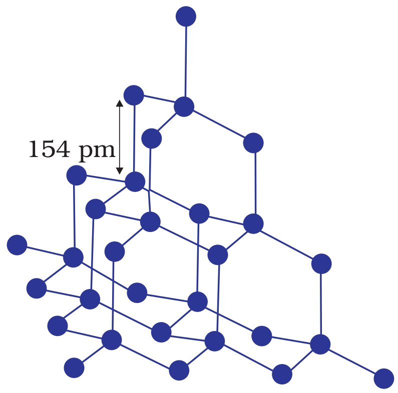
## 1.3.4 सहसंयोजक अथवा नेटवर्क ठोस

अधात्विक क्रिस्टलीय ठोसों की विस्तृत अनेकरूपता संपूर्ण क्रिस्टल में निकटवर्ती परमाणुओं के मध्य सहसंयोजक बंधों के बनने के कारण होती हैं। इन्हें **विशाल अणु** भी कहा जाता है। सहसंयोजक बंध प्रबल और दिशात्मक प्रकृति के होते हैं; इसलिए परमाणु अपनी स्थितियों पर अति प्रबलता से संलग्न रहते हैं। ऐसे ठोस अति कठोर और भंगुर होते हैं। इनका गलनांक अत्यन्त उच्च होता है और गलन से पूर्व विघटित भी हो सकते हैं। ये विद्युत का संचालन नहीं करते, अत: ये विद्युतरोधी होते हैं। हीरा (चित्र 1.3, पृष्ठ 6) और सिलिकॉन कार्बाइड ऐसे ठोसों के विशिष्ट उदाहरण हैं। ग्रैफाइट भी क्रिस्टलों के इस वर्ग में आता है यद्यपि यह मुलायम और विद्युत चालक है। उसके अपवादात्मक गुण उसकी विशिष्ट संरचना (चित्र 1.4, पृष्ठ 6) के कारण होते हैं। जिसके बारे में आप कक्षा-11 में पढ़ चुके हैं इसमें कार्बन परमाणु विभिन्न परतों में व्यवस्थित होते हैं और प्रत्येक परमाणु उसी परत के तीन निकटवर्ती परमाणुओं से सहसंयोजक बंधन में होता है। प्रत्येक परमाणु का चौथा संयोजकता इलेक्ट्रॉन अलग परतों के मध्य उपस्थित होता है और यह गमन के लिए मुक्त होता है। यही मुक्त इलेक्ट्रॉन ग्रैफाइट को विद्युत का उत्तम चालक बनाते हैं। विभिन्न परतें एक-दूसरे पर सरक सकती हैं। यह ग्रैफाइट को मुलायम ठोस और उत्तम ठोस-चिकनाई बनाते हैं।

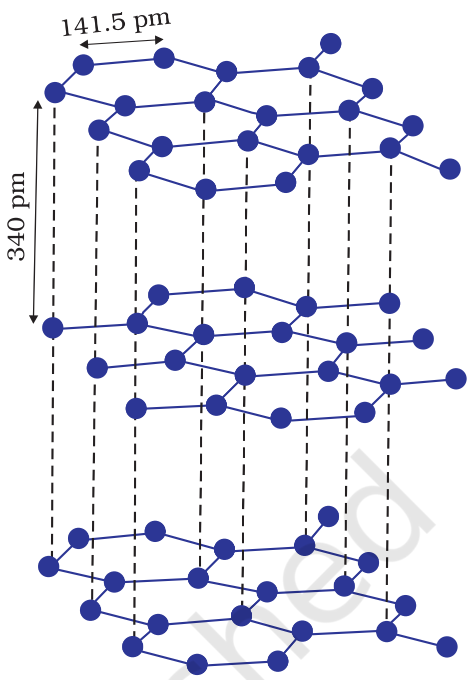




© NCERT not to be republished




*चित्र 1.3– हीरे की नेटवर्क संरचना*




*चित्र 1.4– ग्रैफाइट की संरचना*

चारों प्रकार के ठोसों के विभिन्न गुणों को सारणी 1.2 में सूचीबद्ध किया गया है।

**सारणी 1.2– विभिन्न प्रकार के ठोस**

| ठोस का प्रकार | अवयवी कण | बंधन आकर्षण बल | उदाहरण | भौतिक प्रकृति | वैद्युत चालकता | गलनांक |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **1. आण्विक ठोस** | | | | | | |
| (i) अध्रुवी | अणु | परिक्षेपण अथवा लंडन बल | Ar, $CCl_4$, $H_2$, $I_2$, $CO_2$ | मुलायम | विद्युतरोधी | अत्यधिक निम्न |
| (ii) ध्रुवीय | अणु | द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्यक्रिया | HCl, $SO_2$ | मुलायम | विद्युतरोधी | निम्न |
| (iii) हाइड्रोजन आबंधित | अणु | हाइड्रोजन आबंध | $H_2O$ (बर्फ) | कठोर | विद्युतरोधी | निम्न |
| **2. आयनिक ठोस** | आयन | कूलॉमी अथवा स्थिर वैद्युत | NaCl, MgO, ZnS, $CaF_2$ | कठोर परंतु भंगुर | ठोस अवस्था में विद्युतरोधी परंतु गलित अवस्था और जलीय विलयन में विद्युत चालक | उच्च |
| **3. धात्विक ठोस** | विस्थानिकृत इलेक्ट्रॉनों के समुद्र में धनायन | धात्विक आबंध | Fe, Cu, Ag, Mg | कठोर परंतु आघातवर्ध्य और तन्य | ठोस अवस्था एवं गलित अवस्था में चालक | साधारण उच्च |
| **4. सहसंयोजक अथवा नेटवर्क ठोस** | परमाणु | सहसंयोजक आबंध | $SiO_2$ (क्वार्ट्ज़) SiC, C (हीरा), AlN, | कठोर | विद्युतरोधी | अत्यधिक उच्च |
| | | | C (ग्रैफाइट) | मुलायम | चालक (अपवाद) | |

### पाठ्यनिहित प्रश्न

**1.5** उपस्थित अंतराआण्विक बलों की प्रकृति के आधार निम्नलिखित ठोसों को विभिन्न संवर्गों में वर्गीकृत कीजिए– पोटैशियम सल्फेट, टिन, बेन्ज़ीन, यूरिया, अमोनिया, जल, ज़िंक सल्फाइड, ग्रैफाइट, रूबिडियम, ऑर्गन, सिलिकन कार्बाइड।

**1.6** ठोस A, अत्यधिक कठोर तथा ठोस एवं गलित दोनों अवस्थाओं में विद्युतरोधी है और अत्यंत उच्च ताप पर पिघलता है। यह किस प्रकार का ठोस है?

**1.7** आयनिक ठोस गलित अवस्था में विद्युत चालक होते हैं परंतु ठोस अवस्था में नहीं, व्याख्या कीजिए।

**1.8** किस प्रकार के ठोस विद्युत चालक, आघातवर्ध्य और तन्य होते हैं?

## 1.4 क्रिस्टल जालक और एकक कोष्ठिका

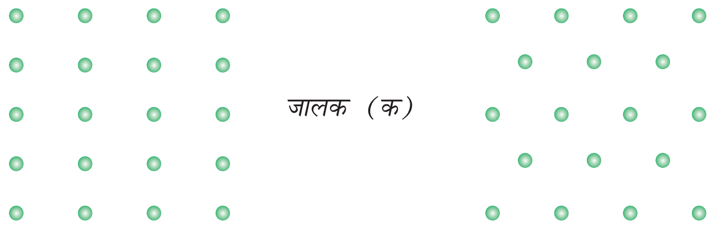
आपने देखा होगा कि जब किसी फर्श को ढ़कने के लिए टाइल बिछाए जाते हैं तो एक पुनरावृत्ति होने वाला पेटर्न बनता है। सारे टाइलों को फर्श पर रखने के बाद यदि हम सभी टाइलों के एक निश्चित स्थान पर बिन्दु लगा दें (उदाहरण के लिए टाइल के मध्य में) तथा टाइल पर ध्यान न देकर केवल बिन्दुओं का अवलोकन करें तों हमें बिंदुओं का एक समुच्चय प्राप्त होता है। यह बिंदुओं का समुच्चय एक ढाँचा है जिसे आकाशीय जालक कहते हैं। यहाँ इसके बिंदुओं पर संरचना-इकाई (यहाँ पर टाइल) रख कर द्विविमीय पैटर्न विकसित किया गया है। संरचना इकाई को बेसिस अथवा मोटिफ कहते हैं। जब आकाशीय जालक के बिंदुओं पर मोटिफ रखते हैं तो पेटर्न बनता है। क्रिस्टल संरचना में मोटिफ एक अणु, परमाणु अथवा आयन होता है। आकाशीय जालक को क्रिस्टल जालक भी कह सकते हैं। यह ऐसे बिंदुओं का पैटर्न है जो मोटिफ की स्थिति को प्रदर्शित करते हैं। दूसरे शब्दों में आकाशीय जालक, क्रिस्टल की संरचना के लिए एक काल्पनिक ढाँचा है। जब हम मोटिफ को आकाशीय जालक के बिंदुओं पर रखते हैं तो हमें क्रिस्टल जालक प्राप्त होता है। चित्र 1.5 में एक मोटिफ, एक द्विविमीय जालक और एक काल्पनिक द्विविमीय क्रिस्टल संरचना प्रदर्शित की गई है। जो मोटिफ को द्विविमीय जालक में रख कर प्राप्त होती है।

*(ग) काल्पनिक द्विविमीय क्रिस्टल संरचना*

*चित्र 1.5– (क) मोटिफ (ख) आकाशीय जालक (ग) काल्पनिक द्विविमीय क्रिस्टल संरचना*

© NCERT not to be republished

दिक स्थान (स्पेस) में जालक बिंदुओं की व्यवस्था विभिन्न प्रकार के जालक दे सकती है। चित्र 1.6 में दो प्रकार की व्यवस्थाओं से प्राप्त जालक प्रदर्शित किए गए हैं।




*चित्र 1.6– दो भिन्न जालकों में बिंदुओं की व्यवस्था।*

क्रिस्टलीय ठोसों में आकाशीय जालक बिंदुओं का समूह त्रिविम में होता है। जालक बिंदुओं पर मोटिफ जोड़कर क्रिस्टल संरचना प्राप्त होती है। प्रत्येक पुनरावृत्तित मोटिफ की संरचना एवं त्रिविम विन्यास समान होता है। जैसा कि त्रिविम में किसी भी एक मोटिफ का होता है। सतह को छोड़कर क्रिस्टल में प्रत्येक मोटिफ के आस-पास समान वातावरण होता है।

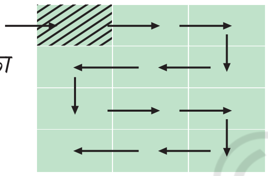
एक क्रिस्टल जालक के अभिलक्षण निम्नलिखित हैं –

(क) जालक में प्रत्येक बिंदु जालक बिंदु अथवा जालक स्थल कहलाता है।

(ख) क्रिस्टल जालक का प्रत्येक बिंदु एक अवयवी कण को निरूपित करता है जो एक परमाणु, एक अणु (परमाणुओं का समूह) अथवा एक आयन हो सकता है।

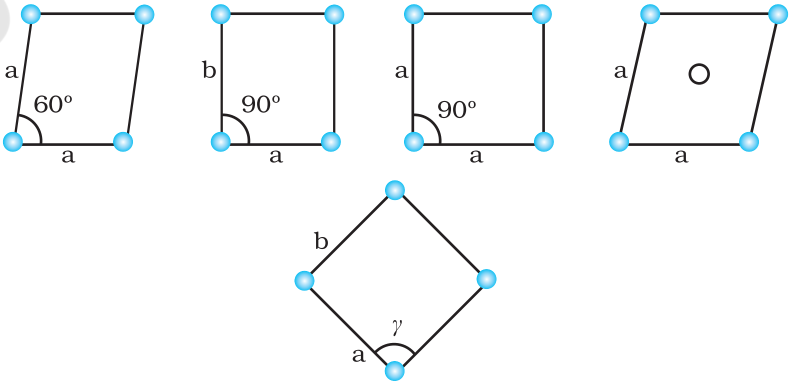
(ग) जालक बिंदुओं को सीधी रेखाओं से जोड़ा जाता है जिससे जालक की ज्यामिति व्यक्त की जा सके।

क्रिस्टल को पूर्ण परिभाषित करने के लिए त्रिविम जालक का केवल छोटा सा भाग आवश्यक होता है। इस छोटे-से भाग को एकक कोष्ठिका कहते हैं। कोई एकक कोष्ठिका का चुनाव कई तरह से कर सकता है। सामान्यत: वह कोष्ठिका चुनी जाती है जिसकी लम्ब भुजाएँ छोटी हों तथा जिनके सभी दिशाओं में पुनरावर्तन से सम्पूर्ण क्रिस्टल का निर्माण हो सके। चित्र 1.7 में कोष्ठिका के पुनरावर्तन द्वारा द्विविमीय क्रिस्टल का निर्माण दर्शाया गया है। पुनश्च: कोष्ठिका का आकार ऐसा होना चाहिए कि सम्पूर्ण जालक में कोष्ठिकाओं के बीच में रिक्त स्थान न रहे।




*चित्र 1.7– चतुर्भुज वर्ग के तीरों की दिशा में गमन से एक काल्पनिक दो द्विविमीय क्रिस्टल का निर्माण*

दो विमाओं में 'a' तथा 'b' लंबाई की भुजाओं वाले समांतर चतुर्भुज को, जिसकी भुजाओं के मध्य $\gamma$ कोण हो, एकक कोष्ठिका के रूप में चुना जाता है। द्विविमाओं में सम्भावित एकक कोष्ठिाएँ चित्र 1.8 में दर्शाई गई हैं।




*चित्र 1.8– दो विमाओं में सम्भावित एकक कोशिकाएँ*

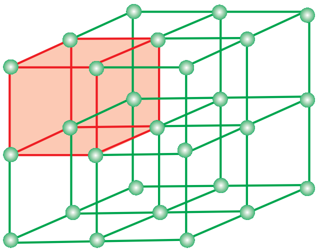
त्रिविम में क्रिस्टल जालक का एक भाग तथा इसकी एकक कोशिका को चित्र 1.9 में प्रदर्शित किया गया है।

एक त्रिविमीय क्रिस्टल संरचना में एकक कोष्ठिका अभिलक्षणित होती है –

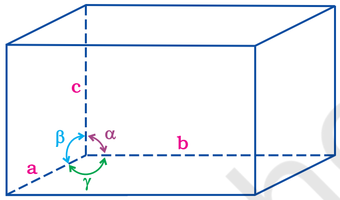
(i) उसके तीनों किनारों की विमाओं $a$, $b$ और $c$ के द्वारा, जो कि परस्पर लंबवत् हो भी सकते हैं अथवा नहीं भी।

(ii) किनारों (कोरों) के मध्य कोण $\alpha$ (b और c के मध्य), $\beta$ (a और c के मध्य) और $\gamma$ (a और b के मध्य) के द्वारा।

इस प्रकार एकक कोष्ठिका छः पैरामीटरों– a, b, c, $\alpha$, $\beta$ और $\gamma$ द्वारा अभिलक्षणित होती है। प्रतिरूपी एकक कोष्ठिका के इन पैरामीटरों को चित्र 1.10 में दिखाया गया है।



*चित्र 1.9– एक क्रिस्टल के त्रिविमीय घनीय आकाशीय जालक का एक भाग और उसकी एकक कोष्ठिका।*




*चित्र 1.10–एकक कोष्ठिका के पैरामीटरों का निदर्श-चित्र।*

### 1.4.1 आद्य एवं केंद्रित एकक कोष्ठिका

एकक कोष्ठिका को विस्तृत रूप से दो संवर्गों में बाँटा जा सकता है, आद्य एवं केंद्रित एकक कोष्ठिका।

**(क) आद्य एकक कोष्ठिका**

जब अवयवी कण एकक कोष्ठिका के केवल कोनों पर उपस्थित हों, तो उसे **आद्य एकक कोष्ठिका** कहा जाता है।

**(ख) केंद्रित एकक कोष्ठिका**

जब एकक कोष्ठिका में एक अथवा अधिक अवयवी कण, कोनों के अतिरिक्त अन्य स्थितियों पर भी उपस्थित होते हैं, तो उसे **केंद्रित एकक कोष्ठिका** कहते हैं। केंद्रित एकक कोष्ठिकाएं तीन प्रकार की होती हैं –

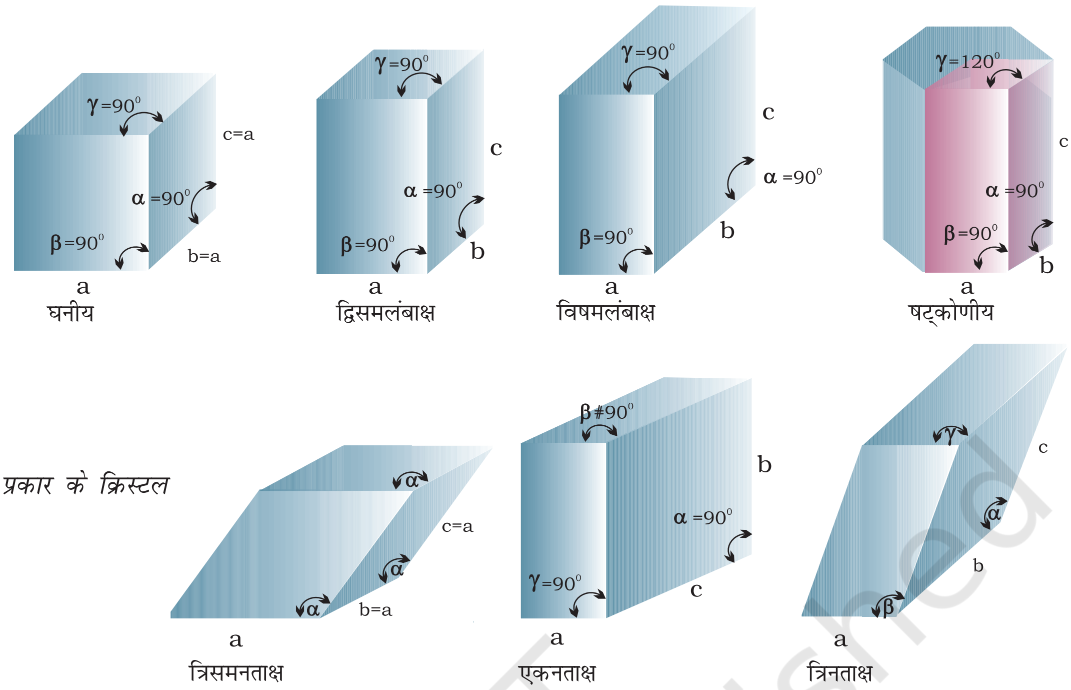
***(i) अंत:केंद्रित एकक कोष्ठिका*** – ऐसी एकक कोष्ठिका में एक अवयवी कण (परमाणु, अणु अथवा आयन) कोनों में उपस्थित कणों के अतिरिक्त उसके अंत: केंद्र में होता है।

***(ii) फलक-केंद्रित एकक कोष्ठिका*** – ऐसी एकक कोष्ठिका में कोनों पर उपस्थित अवयवी कणों के अतिरिक्त एक अवयवी कण प्रत्येक फलक के केंद्र पर भी होता है।

***(iii) अंत्य-केंद्रित एकक कोष्ठिका*** – ऐसी एकक कोष्ठिका में कोनों पर उपस्थित अवयवी कणों के अतिरिक्त एक अवयवी कण किन्हीं दो विपरीत फलकों के केंद्र में पाया जाता है। आद्य यानी सरल एकक कोष्ठिकाओं तथा विभिन्न प्रकार के क्रिस्टलों का निरीक्षण करने से यह निष्कर्ष निकलता है कि यह सभी सात संरचनाओं के सदृश हैं। यह मूल नियमित संरचनाएँ सात क्रिस्टल सिस्टम कहलाते हैं। कोई क्रिस्टल किस सिस्टम के अन्तर्गत आता है यह पता लगाने के लिए क्रिस्टल के फलकों के मध्य कोण को मापा जाता है और यह निर्धारित किया जाता है कि इसके आकार का निर्धारण करने के लिए कितने अक्ष आवश्यक हैं। चित्र 1.11 में सातों क्रिस्टल सिस्टम प्रदर्शित किए गए हैं। इनकी आद्य एकक कोष्ठिकाएं तथा उनसे बनने वाली केंद्रित एकक कोष्ठिकाओं के रूप में उनकी संभव विविधताएं सारणी 1.3 में सूचीबद्ध हैं।



© NCERT not to be republished




*चित्र 1.11–सात प्रकार के क्रिस्टल तंत्र*

**सारणी 1.3– सात आद्य एकक कोष्ठिकाएं और केंद्रित सेलों के रूप में उनकी संभव विविधताएं**

| क्रिस्टल तंत्र | संभव विविधताएं | अक्षीय दूरियाँ अथवा कोर लंबाई | अक्षीय कोण | उदाहरण |
|---|---|---|---|---|
| घनीय | आद्य, अंत:केंद्रित फलक केंद्रित | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ | NaCl, यशद-ब्लैंड, Cu |
| द्विसमलंबाक्ष | आद्य अंत:केंद्रित | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ | श्वेत-टिन, $SnO_2$, $TiO_2$, $CaSO_4$ |
| विषमलंबाक्ष | आद्य, अंत:केंद्रित, फलक-केंद्रित, अंत्य-केंद्रित | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ | विषमलंबाक्ष गंधक, $KNO_3$, $BaSO_4$ |
| षट्कोणीय | आद्य | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = 90°$<br>$\gamma = 120°$ | ग्रैफाइट, ZnO,CdS |
| त्रिसमनताक्ष अथवा (त्रिकोणी) | आद्य | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$ | कैलसाइट ($CaCO_3$), सिनबार (HgS ) |
| एकनताक्ष | आद्य, अंत्य केंद्रित | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \gamma = 90°$<br>$\beta \neq 90°$ | एकनताक्ष गंधक, $Na_2SO_4.10H_2O$ |
| त्रिनताक्ष | आद्य | $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$ | $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4.5H_2O$, $H_3BO_3$ |

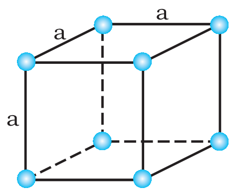
*एक फ्रेंच गणितज्ञ ने दर्शाया कि तीन विमाओं में केवल 14 प्रकार के जालक संभव हैं। इन्हें ब्रेविस जालक कहते हैं। इन जालकों की एकक कोष्ठिकाओं को आगे दिए बॉक्स में दर्शाया गया है।*



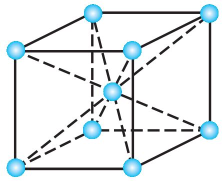
© NCERT not to be republished

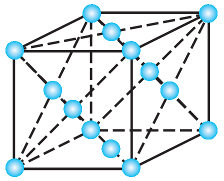
## 14 प्रकार के ब्रेवे जालकों की एकक कोष्ठिकाएं

**तीन घनीय जालकों की एकक कोष्ठिकाएँ –** सभी भुजाएं समान एवं सभी फलकों के मध्य 90° कोण

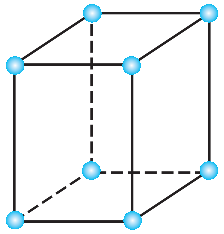


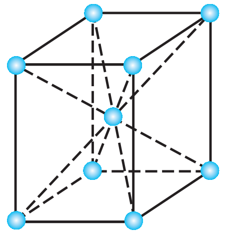
आद्य (अथवा सरल)


अंत:केंद्रित

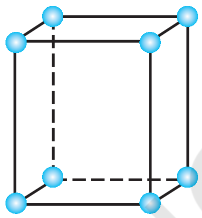

फलक-केंद्रित

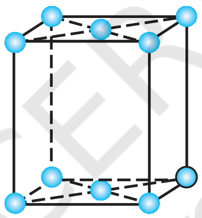
**दो द्विसमलंबाक्ष जालकों की एकक कोष्ठिकाएँ –** लंबाई में एक भुजा अन्य दो से भिन्न एवं सभी फलकों के मध्य 90° कोण

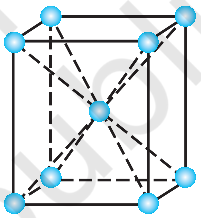

आद्य

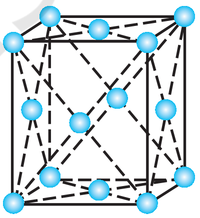

अंत:केंद्रित

**चार विषमलंबाक्ष जालकों की एकक कोष्ठिकाएँ –** असमान भुजाएं; सभी फलकों के मध्य 90° कोण

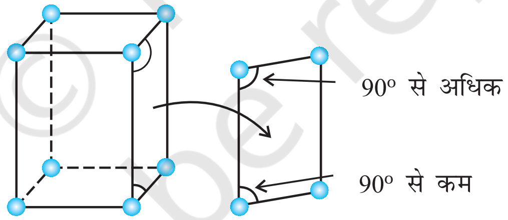

आद्य


अंत्य-केंद्रित

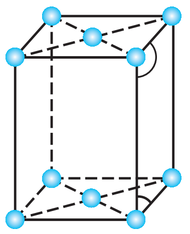

अंत:केंद्रित

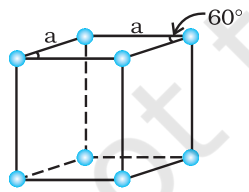

फलक-केंद्रित

**दो एकनताक्ष जालकों की एकक कोष्ठिकाएँ –** असमान भुजाएं दो फलकों के मध्य कोण 90° से भिन्न है।

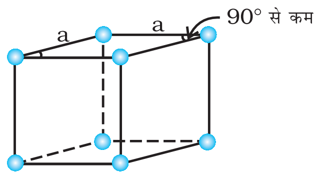


आद्य

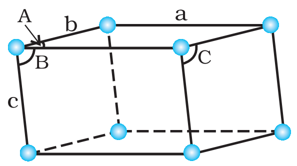

अंत्य-केंद्रित




**षट्कोणीय जालक की एकक कोष्ठिका –** एक भुजा लंबाई में अन्य दो से भिन्न, दो फलकों पर चिह्नित कोण 60° है।




**त्रिसमनताक्ष जालक की एकक कोष्ठिका –** सभी भुजाएं समान लंबाई, दो फलकों पर कोण 90° से कम है।




**त्रिनताक्ष जालक की एकक कोष्ठिका –** असमान भुजाएं a, b, c; A, B, C असमान कोण हैं जिनमें से कोई भी 90° का नहीं है।

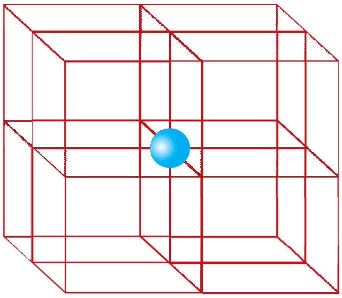
© NCERT not to be republished

## 1.5 एक एकक कोष्ठिका में अवयवी कणों की संख्या

हम जानते हैं कि कोई भी क्रिस्टल जालक, एकक कोष्ठिकाओं की अत्यधिक संख्या से बना होता है और प्रत्येक जालक बिंदु पर एक अवयवी कण (परमाणु, अणु अथवा आयन) रहता है। अब हम देखेंगे कि प्रत्येक अवयवी कण का कौन सा भाग एक विशिष्ट एकक कोष्ठिका से संबंद्धित है।

हम तीन प्रकार के घनीय एकक कोष्ठिकाओं पर विचार करेंगे और सरलता के लिए परमाणु को अवयवी कण मानेंगे।

### 1.5.1 आद्य घनीय एकक कोष्ठिका

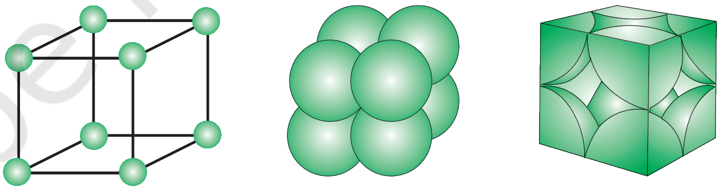


*चित्र 1.12–एक सरल एकक कोष्ठिका में प्रत्येक कोने का परमाणु 8 एकक कोष्ठिकाओं के मध्य सहभाजित हैं।*

आद्य घनीय एकक कोष्ठिका में परमाणु (अथवा अवयवी कण) केवल कोनों पर होते हैं। कोने का प्रत्येक परमाणु आठ निकटवर्ती एकक कोष्ठिकाओं के मध्य सहभाजित होता है जैसा चित्र 1.12 में दिखाया गया है। चार एकक कोष्ठिकाएं समान परत में और चार एकक कोष्ठिकाएं ऊपरी (अथवा निचली) परत की होती हैं, अत: वास्तव में एक परमाणु (अथवा अणु अथवा आयन) का $\frac{1}{8}$ वाँ भाग एक विशिष्ट एकक कोष्ठिका से संबंधित रहता है।

चित्र 1.13 में एक आद्य घनीय एकक कोष्ठिका को तीन भिन्न प्रकारों से चित्रित किया गया है। चित्र 1.13 (क) में प्रत्येक छोटा गोला, उस स्थिति पर उपस्थित कण के केवल केंद्र को निरूपित करता है, उसके वास्तविक आकार को नहीं। ऐसी संरचनाओं को विवृत संरचनाएं कहा जाता है। विवृत संरचनाओं में कणों की व्यवस्था को समझना आसान है। चित्र 1.13 (ख) एकक कोष्ठिका के दिक्स्थान-भराव निरूपण को कणों के वास्तविक आकार के साथ चित्रित करता है तथा चित्र 1.13 (ग) एक घनीय एकक कोष्ठिका में उपस्थित विभिन्न परमाणुओं के वास्तविक भागों को दर्शाता है।

चूँकि कुल मिलाकर प्रत्येक घनीय एकक कोष्ठिका में उसके कोनों पर 8 परमाणु हैं, अत: एक एकक कोष्ठिका में परमाणुओं की कुल संख्या $8 \times \frac{1}{8} = 1$ परमाणु होगी।




*चित्र 1.13–एक आद्य घनीय एकक कोष्ठिका (क) विवृत संरचना, (ख) दिक्स्थान-भराव संरचना, (ग) एक एकक कोष्ठिका से संबंधित परमाणुओं के वास्तविक भाग*

### 1.5.2 अंत:केंद्रित घनीय एकक कोष्ठिका

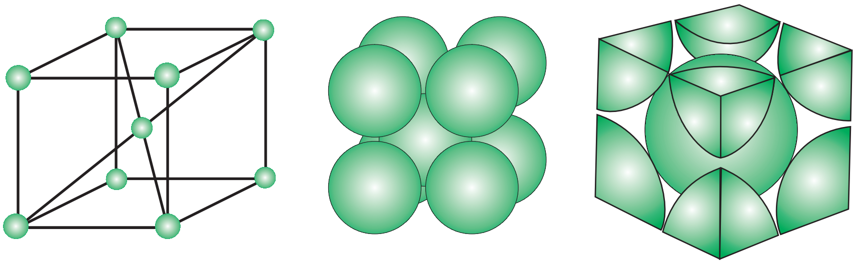
एक अंत:केंद्रित घनीय (*bcc*) एकक कोष्ठिका में एक परमाणु उसके प्रत्येक कोने पर और इसके अतिरिक्त एक परमाणु उसके अंत: केंद्र में भी होता है। चित्र 1.14 अंत:केंद्रित घनीय एकक कोष्ठिका की– (क) विवृत संरचना, (ख) दिकस्थान-भराव मॉडल और (ग) एक एकक कोष्ठिका को वास्तविक रूप से संबंधित परमाणुओं के भागों के साथ दर्शाता है। यहाँ यह देखा जा सकता है कि अंत:केंद्र का परमाणु पूर्णतया उस एकक कोष्ठिका से संबंधित होता है जिसमें वह उपस्थित होता है। इस प्रकार से एक अंत:केंद्रित एकक कोष्ठिका में –



2022-23

© NCERT not to be republished

*चित्र 1.14– एक अंतः केंद्रित घनीय एकक कोष्ठिका (क) विवृत संरचना, (ख) दिक्स्थान-भराव संरचना, (ग) एक एकक कोष्ठिका से संबंधित परमाणुओं के वास्तविक भाग*



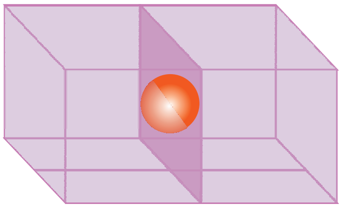
(क) (ख) (ग)

(i) 8 कोने $\times \frac{1}{8}$ प्रति कोना परमाणु $= 8 \times \frac{1}{8} = 1$ परमाणु

(ii) 1 अंतः केंद्र परमाणु $= 1 \times 1 = 1$ परमाणु

$\therefore$ प्रति एकक कोष्ठिका में परमाणुओं की कुल संख्या $= 2$ परमाणु

## 1.5.3 फलक-केंद्रित घनीय एकक कोष्ठिका



*चित्र 1.15– एकक कोष्ठिका के फलक केंद्र पर एक परमाणु दो एकक कोष्ठिकाओं के मध्य सहभाजित है।*

फलक-केंद्रित घनीय (*fcc*) एकक कोष्ठिका में परमाणु सभी कोनों पर और घन के सभी फलकों के केंद्रों पर पाए जाते हैं। चित्र 1.15 में देखा जा सकता है कि फलक केंद्र पर उपस्थित प्रत्येक परमाणु दो निकटवर्ती एकक कोष्ठिकाओं के मध्य सहभाजित होता है। प्रत्येक फलक के केंद्र पर उपस्थित परमाणु दो सन्निकट कोष्ठिकाओं के मध्य सहभाजित होता है तथा प्रत्येक परमाणु का केवल ½ भाग एक एकक कोष्ठिका में सम्मिलित होता है। चित्र 1.16 में फलक-केंद्रित एकक कोष्ठिका की– (क) विवृत संरचना, (ख) दिक्स्थान-भराव मॉडल और (ग) एक एकक कोष्ठिका को वास्तविक रूप से संबंधित परमाणुओं के भागों के साथ दर्शाया गया है।

(i) 8 कोने के परमाणु $\times \frac{1}{8}$ परमाणु प्रति एकक कोष्ठिका $= 8 \times \frac{1}{8}$

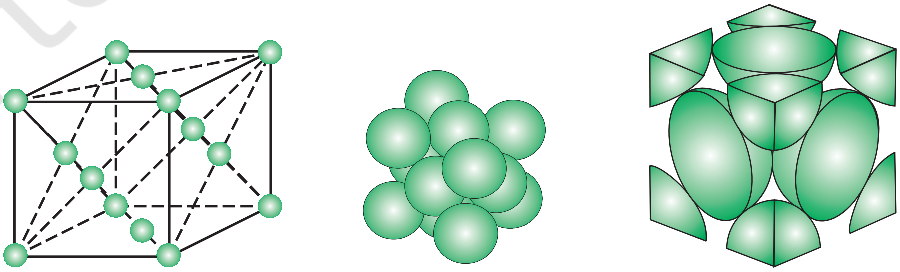
$= 1$ परमाणु

(ii) 6 फलक-केंद्रित परमाणु $\times \frac{1}{2}$ परमाणु प्रति एकक कोष्ठिका $= 6 \times \frac{1}{2}$

$= 3$ परमाणु

$\therefore$ प्रति एकक कोष्ठिका परमाणुओं की कुल संख्या $= 1 + 3 = 4$ परमाणु

*चित्र 1.16– एक फलक-केंद्रित घनीय एकक कोष्ठिका (क) विवृत संरचना, (ख) दिक्स्थान-भराव संरचना, (ग) एक एकक कोष्ठिका से संबंधित अणुओं के वास्तविक भाग।*



(क) (ख) (ग)





© NCERT not to be republished

## पाठ्यनिहित प्रश्न

1.9 'जालक बिंदु' से आप क्या समझते हैं?

1.10 एकक कोष्ठिका को अभिलक्षणित करने वाले पैरामीटरों के नाम बताइए।

1.11 निम्नलिखित में विभेद कीजिए।

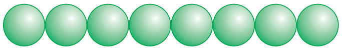
(i) षट्कोणीय और एकनताक्ष एकक कोष्ठिका

(ii) फलक केंद्रित और अंत्य-केंद्रित एकक कोष्ठिका।

1.12 स्पष्ट कीजिए कि एक घनीय एकक कोष्ठिका के– (i) कोने और (ii) अंत:केंद्र पर उपस्थित परमाणु का कितना भाग सन्निकट कोष्ठिका से सहभाजित होता है।

## 1.6 निविड संकुलित संरचनाएं

ठोसों में, अवयवी कण निविड संकुलित होते हैं तथा उनके मध्य न्यूनतम रिक्त स्थान होता है। आइए, हम अवयवी कणों को समरूप कठोर गोले मानते हुए तीन पदों में त्रिविमीय संरचना को निर्मित करें।

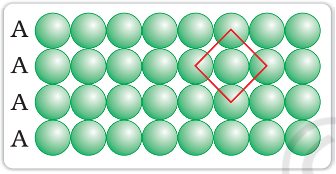


*चित्र 1.17– एक विमा में गोलों का निविड संकुलन*

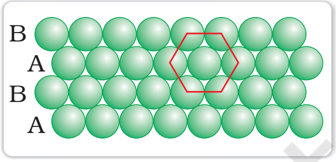
### (क) एक विमा में निविड संकुलन

एकविमीय निविड संकुलित संरचना में गोलों को व्यवस्थित करने की केवल एक विधि है, जिसमें उन्हें एक पंक्ति में एक-दूसरे को स्पर्श करते हुए व्यवस्थित किया जाता है (चित्र 1.17)।

इस व्यवस्था में, प्रत्येक गोला दो निकटवर्ती गोलों के संपर्क में होता है। एक कण के निकटतम गोलों की संख्या को उसकी **उपसहसंयोजन संख्या** कहा जाता है। इस प्रकार एकविमीय निविड संकुलित व्यवस्था में उपसहसंयोजन संख्या दो हैं।




(क)




(ख)

*चित्र 1.18– द्विविम में*
*(क) वर्ग निविड संकुलन*
*(ख) गोलों का षट्कोणीय निविड संकुलन*

### (ख) द्विविमा में निविड संकुलन

द्विविमीय निविड संकुलित संरचना, निविड संकुलित गोलों की पंक्तियों को एक साथ व्यवस्थित करके (रखकर) जनित की जा सकती है। इसे दो भिन्न प्रकार से किया जा सकता है।

(i) द्वितीय पंक्ति को प्रथम के संपर्क में इस प्रकार रखा जा सकता है कि द्वितीय पंक्ति के गोले प्रथम पंक्ति के गोलों के ठीक ऊपर हों एवं दोनों पंक्तियों के गोले क्षैतिजीय तथा साथ ही ऊर्ध्वाधर रूप से संरेखित हों। यदि प्रथम पंक्ति को हम 'A' प्रकार की पंक्ति कहते हैं तो द्वितीय पंक्ति प्रथम पंक्ति के ठीक समान होने से, वह भी 'A' प्रकार की होगी। इसी प्रकार से अधिक पंक्तियों को रखकर AAA प्रकार की व्यवस्था प्राप्त की जा सकती है जैसा कि चित्र 1.18(क) में दिखाया गया है।

इस व्यवस्था में, प्रत्येक गोला चार निकटवर्ती गोलों के संपर्क में रहता है। इस प्रकार द्विविमीय उपसहसंयोजन संख्या चार है। साथ ही यदि इन सन्निकट चार गोलों के केंद्रों को जोड़ा जाए तो एक वर्ग प्राप्त होता है। अत: इस संकुलन को **द्विविम में वर्ग निविड संकुलन** कहा जाता है।

(ii) द्वितीय पंक्ति को प्रथम के ऊपर सांतरित रूप से इस प्रकार रखा जा सकता है कि उसके गोले प्रथम पंक्ति के अवनमनों में ठीक आ जाएं। यदि प्रथम पंक्ति के गोलों

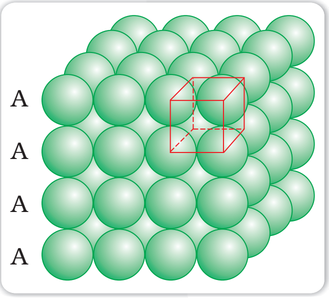
© NCERT not to be republished

की व्यवस्था को 'A' प्रकार कहा जाए तो द्वितीय पंक्ति जो कि भिन्न है, उसे 'B' प्रकार कहा जा सकता है। जब तृतीय पंक्ति को द्वितीय के निकट सांतरित रूप से रखा जाता है तो उसके गोले प्रथम तल के गोलों से संरेखित होते हैं। अत: यह तल भी 'A' प्रकार का है। इसी प्रकार से रखे गए चौथी पंक्ति के गोले द्वितीय पंक्ति ('B' प्रकार) से संरेखित होते हैं। अत: यह व्यवस्था ABAB प्रकार की है। इस व्यवस्था में मुक्त स्थान कम होता है और इसमें संकुलन, वर्ग निविड संकुलन से अधिक दक्ष है। प्रत्येक गोला छ: निकटवर्ती गोलों के संपर्क में रहता है और द्विविमीय उपसहसंयोजन संख्या छ: है। इन छ: गोलों के केंद्र सम-षट्कोण के कोनों पर हैं (चित्र 1.18 ख)। इस प्रकार इस संकुलन को **द्विविम षट्कोणीय निविड संकुलन** कहा जाता है। चित्र 1.18 (ख) में यह देखा जा सकता है कि इस तल में कुछ रिक्तियाँ (रिक्त स्थान) हैं। यह त्रिकोणीय आकृति की हैं। त्रिकोणीय रिक्तियाँ दो प्रकार की हैं। एक पंक्ति में त्रिकोण का शीर्ष ऊर्ध्वमुखी और अगली पंक्ति में अधोमुखी है।

### (ग) त्रिविमा में निविड संकुलन

सभी वास्तविक संरचनाएं त्रिविम संरचनाएं होती हैं। यह द्विविमीय परतों को एक-दूसरे के ऊपर रखने से प्राप्त की जा सकती हैं। पिछले खंड में हमने द्विविम में निविड संकुलन की विवेचना की जो कि दो प्रकार की हो सकती है; वर्ग निविड संकुलित और षट्कोणीय निविड संकुलित। आइए, हम देखते हैं कि इनसे कितने प्रकार के त्रिविमीय निविड संकुलन प्राप्त किए जा सकते हैं।

(i) *द्विविम वर्ग निविड संकुलित परतों से त्रिविम निविड संकुलन* – जब द्वितीय वर्ग निविड संकुलित परत को प्रथम के ऊपर रखा जाता है तब हम उसी नियम का अनुपालन करते हैं जिसका पालन हमने एक पंक्ति को दूसरी के निकट रखने में किया था। द्वितीय परत को प्रथम परत के ऊपर इस प्रकार रखा जाता है कि ऊपरी परत के गोले प्रथम परत के गोलों के ठीक ऊपर रहें। इस व्यवस्था में दोनों परतों के गोले पूर्णतया क्षैतिज तथा साथ ही ऊर्ध्वाधर रूप से सीध में होते हैं जैसा चित्र 1.19 में दिखाया गया है। इसी प्रकार से हम और परतों को एक-दूसरे के ऊपर रख सकते हैं। यदि प्रथम परत के गोलों की व्यवस्था को 'A' प्रकार कहा जाए तो सभी परतों में समान व्यवस्था होती है। इस प्रकार इस जालक में AAA प्रकार का पैटर्न है। इस प्रकार जनित होने वाला जालक सामान्य घनीय जालक और उसकी एकक कोष्ठिका आद्य-घनीय एकक कोष्ठिका है (चित्र 1.19)।

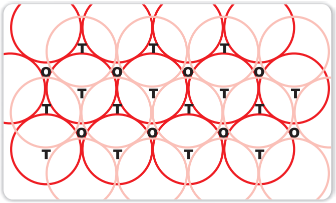



*चित्र 1.19– AAA... व्यवस्था से बनने वाला सरल घनीय जालक*

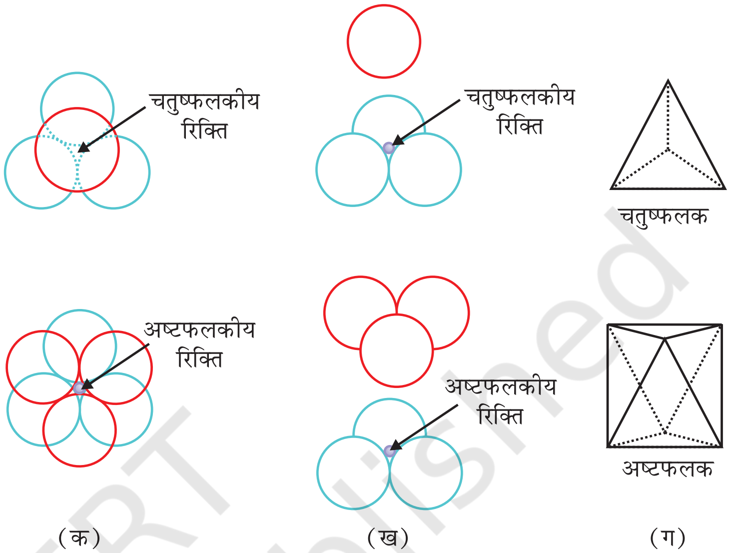
(ii) *द्विविम-षट्कोणीय निविड संकुलित परतों से त्रिविम निविड संकुलन* – इसमें परतों को एक-दूसरे पर रखकर त्रिविमीय निविड संकुलित संरचना निम्न प्रकार से जनित की जा सकती है।

(क) द्वितीय परत को प्रथम के ऊपर रखना – आइए, हम एक द्विविम-षट्कोणीय निविड संकुलित परत 'A' लेते हैं और एक वैसी ही परत उसके ऊपर इस प्रकार रखते हैं कि द्वितीय परत के गोले प्रथम परत के अवनमनों में आ जाते हैं। चूँकि दो परतों के गोले भिन्न प्रकार से संरेखित हैं, अत: द्वितीय परत को हम B परत कहते हैं। यह चित्र 1.20 में देखा जा सकता है कि प्रथम परत की सभी त्रिकोणीय रिक्तियाँ द्वितीय परत के गोलों से आवृत नहीं हैं। इससे अलग-अलग व्यवस्थाओं की उत्पत्ति होती है। जब भी द्वितीय परत का एक गोला प्रथम परत

की रिक्ति के ऊपर होता है (अथवा विलोमतः) तब एक चतुष्फलकीय रिक्ति बनती है। इन रिक्तियों को **चतुष्फलकीय रिक्तियाँ** कहते हैं क्योंकि जब इन चार गोलों के केंद्रों को मिलाया जाता है तब एक चतुष्फलक बनता है। इन्हें चित्र 1.20 में 'T' से अंकित किया गया है। ऐसी एक रिक्ति को अलग से चित्र 1.21 में दिखाया गया है।




*चित्र 1.20– निविड संकुलित गोलों की दो परतों का एक स्तंभ और उनमें जनित होने वाली रिक्तियाँ।*
*T = चतुष्फलकीय रिक्ति*
*O = अष्टफलकीय रिक्ति*




*चित्र 1.21– चतुष्फलकीय और अष्टफलकीय रिक्तियाँ*
*(क) ऊपरी दृश्य*
*(ख) खंडित पार्श्व दृश्य*
*(ग) रिक्ति का ज्यामितीय आकार*

अन्य स्थानों पर, द्वितीय परत की त्रिकोणीय रिक्तियाँ, प्रथम परत की त्रिकोणीय रिक्तियों के ऊपर हैं और इनकी त्रिकोणीय आकृतियाँ अतिव्यापित नहीं होतीं। उनमें से एक में त्रिकोण का शीर्ष ऊर्ध्वमुखी और दूसरे में अधोमुखी होता है। इन रिक्तियों को चित्र 1.20 में 'O' से अंकित किया गया है। ऐसी रिक्तियाँ छः गोलों से घिरी होती हैं और इन्हें **अष्टफलकीय रिक्तियाँ** कहा जाता है। ऐसी एक रिक्ति को अलग से चित्र 1.21 में दिखाया गया है। इन दोनों प्रकार की रिक्तियों की संख्या निविड संकुलित गोलों की संख्या पर निर्भर करती है।

मान कि निविड संकुलित गोलों की संख्या N है, तब –

जनित अष्टफलकीय रिक्तियों की संख्या = N

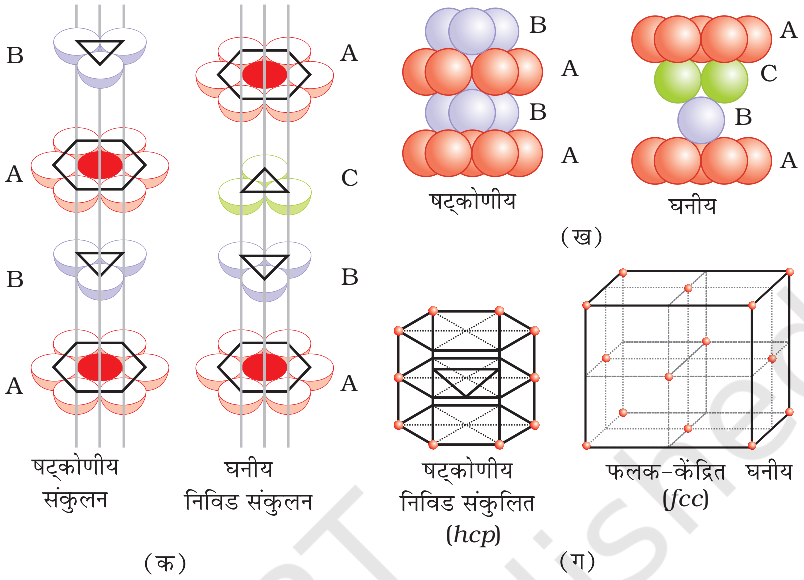
जनित चतुष्फलकीय रिक्तियों की संख्या = 2N

(ख) तृतीय परत को द्वितीय परत पर रखना – जब तृतीय परत को द्वितीय परत पर रखा जाता है, तब दो संभावनाएं होती हैं।

(i) चतुष्फलकीय रिक्तियों का आच्छादन – द्वितीय परत की चतुष्फलकीय रिक्तियों को तृतीय परत के गोलों द्वारा आच्छादित किया जा सकता है। इस स्थिति में तृतीय परत के गोले प्रथम परत के गोलों के साथ पूर्णतः संरेखित होते हैं। इस प्रकार गोलों का पैटर्न एकांतर परतों में पुनरावृत्त होता है। इस पैटर्न को प्रायः ABAB... पैटर्न लिखा जाता है। इस संरचना

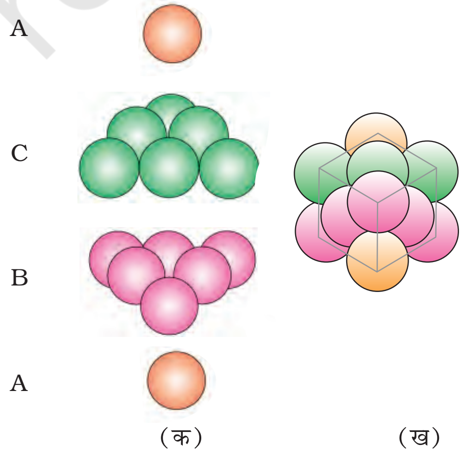
© NCERT not to be republished

को षट्कोणीय निविड संकुलित ($hcp$) संरचना कहते हैं (चित्र 1.22)। इस प्रकार की परमाणुओं की व्यवस्था कई धातुओं जैसे मैग्नीशियम और ज़िंक में पाई जाती है।




*चित्र 1.22– (क) षट्कोणीय घनीय निविड संकुलन का खंडित दृश्य गोलों की परतों का संकुलन दर्शाते हुए।*
*(ख) प्रत्येक स्थिति में चार परतें स्तंभ के रूप में*
*(ग) संकुलन की ज्यामिति*

(ii) अष्टफलकीय रिक्तियों का आच्छादन – तीसरी परत दूसरी परत के ऊपर इस प्रकार रख सकते हैं कि उसके गोले अष्टफलकीय रिक्तियों को आच्छादित करते हों। इस प्रकार से रखने पर तीसरी परत के गोले प्रथम अथवा द्वितीय किसी भी परत के साथ संरेखित नहीं होते। इस व्यवस्था को 'C' प्रकार कहा जाता है। केवल चौथी परत रखने पर, उसके गोले प्रथम परत के गोलों के साथ संरेखित होते हैं जैसा चित्र 1.22 और 1.23 में दिखाया गया है।




*चित्र 1.23– (क) परतों की ABCABC... व्यवस्था जब अष्टफलकीय रिक्तियाँ आच्छादित होती हैं।*
*(ख) इस व्यवस्था द्वारा निर्मित होने वाली संरचना का अंश जिसके परिणामस्वरूप घनीय निविड संकुलित ($ccp$) अथवा फलक-केंद्रित घनीय ($fcc$) संरचना बनती है।*

इस प्रकार के पैटर्न को प्रायः ABCABC... लिखा जाता है। इस संरचना को घनीय निविड संकुलित संरचना ($ccp$) अथवा फलक केंद्रित घनीय ($fcc$) संरचना कहा जाता है। धातु, जैसे – ताँबा तथा चाँदी इस संरचना में क्रिस्टलित होते हैं।





© NCERT not to be republished

ये दोनों प्रकार के निविड संकुलन अति उच्च क्षमता वाले होते हैं और क्रिस्टल का 74% स्थान संपूरित रहता है। इन दोनों में, प्रत्येक गोला बारह गोलों के संपर्क में रहता है। इस प्रकार इन दोनों संरचनाओं में उपसहसंयोजन संख्या 12 है।

### 1.6.1 यौगिक का सूत्र और संपूरित रिक्तियों की संख्या

हमने इससे पहले के खंड में सीखा कि जब कणों के निविड संकुलन से *ccp* अथवा *hcp* संरचना बनती है तो दो प्रकार की रिक्तियाँ जनित होती हैं तथा जालक में उपस्थित अष्टफलकीय रिक्तियों की संख्या निविड संकुलित कणों की संख्या के बराबर होती है, जबकि जनित चतुष्फलकीय रिक्तियों की संख्या इस संख्या की द्विगुनी होती है। आयनी ठोसों में बृहत आयन (साधारणतः ऋणायन) निविड संकुलित संरचना बनाते हैं और लघुतर आयन (साधारणतः धनायन) रिक्तियों में भरते हैं। यदि धनायन पर्याप्त लघु हों तब चतुष्फलकीय रिक्तियाँ और यदि वृहत हों तो अष्टफलकीय रिक्तियाँ अध्यासित होती हैं। सभी चतुष्फलकीय अथवा अष्टफलकीय रिक्तियाँ अध्यासित नहीं होती। किसी दिए गए यौगिक में अष्टफलकीय अथवा चतुष्फलकीय रिक्तियों का अध्यासित होने वाला अंश यौगिक के रासायनिक सूत्र पर निर्भर करता है, जिसे निम्नलिखित उदाहरणों में देखा जा सकता है।

**उदाहरण 1.1** एक यौगिक दो तत्वों X और Y से निर्मित है। Y तत्व के परमाणुओं (ऋणायन) से *ccp* बनता है और X तत्व के परमाणु (धनायन) सभी अष्टफलकीय रिक्तियों में भरे होते हैं। यौगिक का सूत्र क्या है?

**हल** *ccp* जालक, तत्व Y से बनता है, जनित अष्टफलकीय रिक्तियों की संख्या उसमें उपस्थित Y परमाणुओं की संख्या के बराबर होगी। चूँकि सभी अष्टफलकीय रिक्तियाँ तत्व X के परमाणुओं से अध्यासित हैं, उनकी संख्या भी तत्व Y के परमाणुओं की संख्या के बराबर होगी। इस प्रकार तत्व X और Y के परमाणु बराबर संख्या अथवा 1:1 अनुपात में उपस्थित हैं। अतः यौगिक का सूत्र XY है।

**उदाहरण 1.2** तत्व B के परमाणुओं से *hcp* जालक बनता है और तत्व A के परमाणु 2/3 चतुष्फलकीय रिक्तियों को भरते हैं। A और B तत्वों द्वारा बनने वाले यौगिक का सूत्र क्या है?

**हल** जालक में बनने वाली चतुष्फलकीय रिक्तियों की संख्या तत्व B के परमाणुओं की संख्या के दोगुने के बराबर होगी। केवल 2/3 रिक्तियाँ ही तत्व A के परमाणुओं से अध्यासित हैं। अतः A और B परमाणुओं की संख्या का अनुपात $2 \times (2/3):1$ अथवा 4:3 है इसलिए यौगिक का सूत्र $A_4B_3$ है।

## 1.7 संकुलन क्षमता

अवयवी कणों (परमाणुओं, अणुओं अथवा आयनों) के किसी भी प्रकार से संकुलित होने पर, रिक्तियों के रूप में कुछ मुक्त स्थान सर्वदा रहता है। **संकुलन क्षमता** कुल उपलब्ध स्थान का वह प्रतिशत है जो कणों द्वारा संपूरित होता है। आइए, हम विभिन्न प्रकार की संरचनाओं में संकुलन क्षमता का परिकलन करें।

### 1.7.1 *hcp* और *ccp* संरचनाओं में संकुलन क्षमता

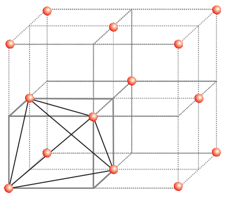
दोनों प्रकार के निविड संकुलन (*hcp* और *ccp*) समान क्षमता वाले हैं। आइए, *ccp* संरचना में संकुलन क्षमता का परिकलन करें। चित्र 1.24 में, यदि एकक कोष्ठिका के कोर (Edge या किनारा) की लंबाई '*a*' हो तथा फलक विकर्ण $AC = b$ हो, तो



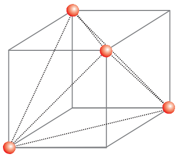
© NCERT not to be republished

## चतुष्फलकीय और अष्टफलकीय रिक्तियों का स्थान निर्धारित करना

हम जानते हैं कि निविड संकुलित संरचनाओं में चतुष्फलकीय और अष्टफलकीय, दोनों प्रकार की रिक्तियाँ होती हैं। आइए, हम *ccp* (अथवा *fcc*) संरचना लेकर उसमें इन रिक्तियों का स्थान निर्धारित करते हैं।



(क)



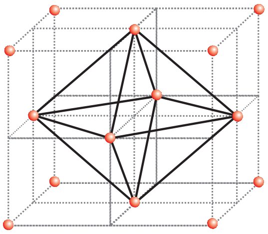
(ख)

*चित्र 1– (क) ccp संरचना के प्रति एकक कोष्ठिका में 8 चतुष्फलकीय रिक्तियाँ (ख) एक चतुष्फलकीय रिक्ति ज्यामिती प्रदर्शित करते हुए।*

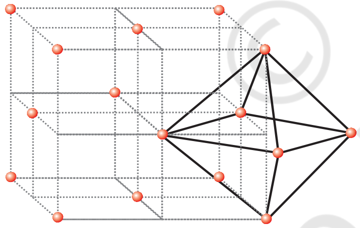
### (क) चतुष्फलकीय रिक्तियों का स्थान निर्धारित करना

आइए, हम *ccp* अथवा *fcc* जालक की एकक कोष्ठिका पर विचार करते हैं (चित्र 1 क)। एकक कोष्ठिका को आठ लघु घनों में विभाजित करते हैं।

प्रत्येक लघु घन में परमाणु एकांतर कोनों पर हैं (चित्र 1 क)। कुल मिलाकर, प्रत्येक लघु घन में 4 परमाणु हैं। एक-दूसरे से जोड़ने पर यह एक समचतुष्फलक बनाते हैं। इस प्रकार प्रत्येक लघु घन में एक चतुष्फलकीय रिक्ति है और कुल आठ चतुष्फलकीय रिक्तियाँ हैं। *ccp* संरचना के एक एकक कोष्ठिका के आठों लघु घनों में से प्रत्येक में एक रिक्ति है। हम जानते हैं कि *ccp* संरचना में प्रति एकक कोष्ठिका में 4 परमाणु होते हैं। इस प्रकार चतुष्फलकीय रिक्तियों की संख्या परमाणुओं की संख्या से दोगुनी होती है।



(क)



(ख)

*चित्र 2– ccp अथवा fcc जालक में प्रति एकक कोष्ठिका में अष्टफलकीय रिक्तियों की स्थिति का निर्धारण (क) घन के अंत:केंद्र पर (ख) प्रत्येक कोर (edge) के केंद्र पर (केवल एक ऐसी रिक्ति को प्रदर्शित किया गया है)*

### (ख) अष्टफलकीय रिक्तियों का स्थान निर्धारित करना

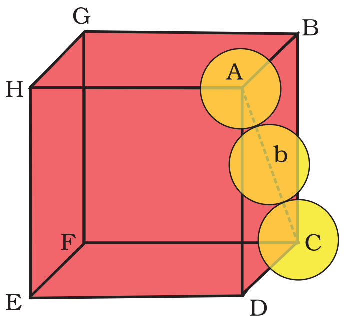
अब हम पुन: *ccp* अथवा *fcc* जालक की एकक कोष्ठिका पर विचार करते हैं (चित्र 2 क)। घन का अंत:केंद्र अध्यासित नहीं है लेकिन यह फलक केंद्रों पर स्थित छ: परमाणुओं से घिरा है। यदि इन फलक केंद्रों को जोड़ा जाए तो एक अष्टफलक जनित होता है। अत: इस एकक कोष्ठिका में एक अष्टफलकीय रिक्ति घन के अंत: केंद्र पर है।

अंत: केंद्र के अतिरिक्त, 12 किनारों में से प्रत्येक के केंद्र में एक अष्टफलकीय रिक्ति है (चित्र 2 ख)। यह छ: परमाणुओं से घिरा रहता है, जिनमें चार उसी एकक कोष्ठिका से (2 कोनों पर और 2 फलक केंद्र पर) और दो निकटवर्ती एकक कोष्ठिकाओं से संबंधित होते हैं। चूँकि घन का प्रत्येक किनारा चार निकटवर्ती एकक कोष्ठिकाओं के मध्य सहभाजित होता है, इसी प्रकार उस पर स्थित अष्टफलकीय रिक्ति भी सहभाजित होती है। प्रत्येक रिक्ति का केवल 1/4 भाग ही एक विशिष्ट एकक कोष्ठिका से संबंधित होता है। इस प्रकार घनीय सुसंकुलित संरचना में घन के अंत: केंद्र पर अष्टफलकीय रिक्ति = 1

12 अष्टफलकीय रिक्तियाँ प्रत्येक किनारे पर स्थित हैं और चार एकक कोष्ठिकाओं के मध्य सहभाजित हैं $= 12 \times \frac{1}{4} = 3$

$\therefore$ कुल अष्टफलकीय रिक्तियों की संख्या = 4

हम जानते हैं कि *ccp* संरचना में प्रत्येक एकक कोष्ठिका में 4 परमाणु होते हैं। इस प्रकार अष्टफलकीय रिक्तियों की संख्या इस संख्या के बराबर है।




*चित्र 1.24– घनीय निविड संकुलित संरचना स्पष्ट करने हेतु दूसरे कोरों में गोलकों को नहीं रखा गया है।*

$\Delta$ ABC में,

$$AC^2 = b^2 = BC^2 + AB^2$$
$$= a^2 + a^2 = 2a^2$$

या $b = \sqrt{2}\,a$

यदि गोले का अर्धव्यास *r* हो, तो

$$b = 4r = \sqrt{2}\,a$$

या $a = \dfrac{4r}{\sqrt{2}} = 2\sqrt{2}\,r$

(हम ऐसे भी लिख सकते हैं, $r = \dfrac{a}{2\sqrt{2}}$ )

हम जानते हैं कि *ccp* संरचना में प्रभावी रूप से, प्रति एकक कोष्ठिका 4 गोले होते हैं। चार गोलों का कुल आयतन $4 \times (4/3)\pi r^3$ के बराबर होता है और घन का आयतन $a^3$ या $(2\sqrt{2}r)^3$ होता है। अत:

$$\text{संकुलन क्षमता} = \frac{\text{एकक कोष्ठिका में चारों गोलों द्वारा अध्यासित आयतन} \times 100}{\text{एकक कोष्ठिका का कुल आयतन}}\,\%$$

$$= \frac{4 \times (4/3)\pi r^3 \times 100}{(2\sqrt{2}r)^3}\,\%$$

$$= \frac{(16/3)\pi r^3 \times 100}{16\sqrt{2}r^3}\,\% = 74\%$$

### 1.7.2 अंत:केंद्रित धनीय संरचनाओं में संकुलन क्षमता

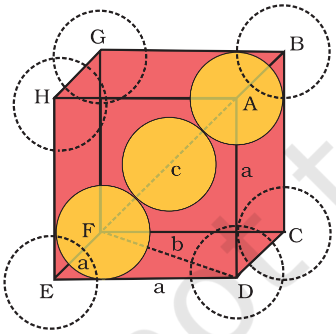
चित्र 1.25 से यह स्पष्ट है कि केंद्र पर स्थित परमाणु विकर्ण पर व्यवस्थित अन्य दो परमाणुओं के संपर्क में हैं।

$\Delta$ EFD में,

$$b^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$$
$$b = \sqrt{2}\,a$$

अब $\Delta$ AFD में,

$$c^2 = a^2 + b^2 = a^2 + 2a^2 = 3a^2$$
$$c = \sqrt{3}\,a$$




*चित्र 1.25– अंत्य-केंद्रित घनीय एकक कोष्ठिका (काय विकर्ण पर उपस्थित गोलों को ठोस परिसीमा द्वारा दर्शाया गया है)।*

काय विकर्ण 'c' की लंबाई 4r के बराबर है, जहाँ r गोले (परमाणु) का अर्धव्यास है, क्योंकि विकर्ण पर उपस्थित तीनों गोले एक-दूसरे के संपर्क में हैं। अत:

$$\sqrt{3}\,a = 4r$$

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

अत: यह भी लिख सकते हैं कि, $r = \dfrac{\sqrt{3}}{4}a$





© NCERT not to be republished

इस प्रकार की संरचना में परमाणु की कुल संख्या 2 है तथा उनका आयतन $2\times(4/3)\pi r^3$ है

घन का आयतन $a^3$, $\left(\frac{4}{\sqrt{3}}r\right)^3$ के बराबर होगा अथवा $a^3 = \left(\frac{4}{\sqrt{3}}r\right)^3$ अतः

$$\text{संकुलन क्षमता} = \frac{\text{एकक कोष्ठिका में दो गोलों द्वारा अध्यासित आयतन} \times 100}{\text{एकक कोष्ठिका का कुल आयतन}}\%$$

$$= \frac{2\times(4/3)\pi r^3 \times 100}{\left(\left(4/\sqrt{3}\right)r\right)^3}\%$$

$$= \frac{(8/3)\pi r^3 \times 100}{64/\left(3\sqrt{3}\right)r^3}\% = 68\%$$

### 1.7.3 सरल घनीय जालक में संकुलन क्षमता

एक सरल घनीय जालक में परमाणु केवल घन के कोनों पर उपस्थित होते हैं। घन के किनारों (कोरों) पर कण एक-दूसरे के सम्पर्क में होते हैं। (चित्र 1.26)।

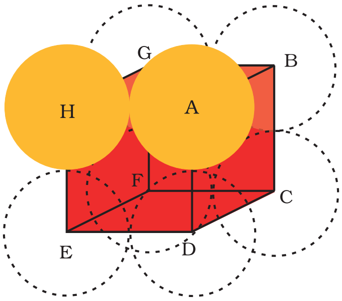
इसलिए घन के कोर अथवा भुजा की लंबाई 'a' और प्रत्येक कण का अर्धव्यास, r निम्न प्रकार से संबंधित है –

$$a = 2r$$

घनीय एकक कोष्ठिका का आयतन = $a^3 = (2r)^3 = 8r^3$

चूँकि सरल घनीय एकक कोष्ठिका में केवल 1 परमाणु होता है। अतः

अध्यासित दिक्स्थान का आयतन = $\frac{4}{3}\pi r^3$




*चित्र 1.26– सरल घनीय एकक कोष्ठिका। घन के कोर की दिशा में गोले एक-दूसरे के संपर्क में हैं।*

$$\therefore \text{संकुलन क्षमता} = \frac{\text{एक परमाणु का आयतन}}{\text{घनीय एकक कोष्ठिका का आयतन}} \times 100\%$$

$$= \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{8r^3}\times 100$$

$$= \frac{\pi}{6}\times 100$$

$$= 52.36\% = 52.4\ \%$$

इस प्रकार हम निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि *ccp* और *hcp* संरचनाओं में अधिकतम संकुलन क्षमता है।

## 1.8 एकक कोष्ठिका विमा संबंधी गणनाएं

एकक कोष्ठिका विमाओं की सहायता से एकक कोष्ठिका के आयतन की गणना करना संभव है। धातु का घनत्व ज्ञात होने पर हम एकक कोष्ठिका के परमाणुओं के द्रव्यमान की गणना कर सकते हैं। एक परमाणु का द्रव्यमान ज्ञात होने पर आवोगाद्रो स्थिरांक का मान प्राप्त करने की परिशुद्ध विधि मिल जाती है। माना कि एक्स-किरण विवर्तन से ज्ञात घनीय क्रिस्टल की





© NCERT not to be republished

एकक कोष्ठिका के कोर की लंबाई $a$, ठोस पदार्थ का घनत्व $d$ तथा मोलर द्रव्यमान $M$ है। तब घनीय क्रिस्टल में –

एकक कोष्ठिका का आयतन = $a^3$

$$\text{एकक कोष्ठिका का द्रव्यमान} = \text{एकक कोष्ठिका में परमाणु की संख्या} \times \text{एक परमाणु का द्रव्यमान} = z \times m$$

(यहाँ $z$ एक एकक कोष्ठिका में उपस्थित परमाणुओं की संख्या है तथा $m$ एक परमाणु का द्रव्यमान है।)

एकक कोष्ठिका में उपस्थित एक परमाणु का द्रव्यमान –

$m$ ($M$ मोलर द्रव्यमान है)

*अतः एकक कोष्ठिका का घनत्व,* $d = \dfrac{\text{एकक कोष्ठिका का द्रव्यमान}}{\text{एकक कोष्ठिका का आयतन}}$

$$= \frac{z.m}{a^3}$$

$$= \frac{z.M}{a^3.N_A}$$

*या* $$d = \frac{zM}{a^3 N_A}$$

याद रहे कि एकक कोष्ठिका एवं पदार्थ का घनत्व बराबर होता है। ठोस पदार्थ का घनत्व अन्य विधियों से भी निकाला जा सकता है। पाँच पैरामीटरों ($d$, $z$, $M$, $a$, तथा $N_A$) में से यदि कोई भी चार ज्ञात हों, तो पाँचवें को ज्ञात किया जा सकता है।

**उदाहरण 1.3** एक तत्व की कोष्ठिका की संरचना अंतःकेंद्रित घन (*bcc*) है कोष्ठिका के कोर की लंबाई 288 pm है तथा तत्व का घनत्व 7.2 g/cm³ है। ज्ञात कीजिए कि 208 ग्राम तत्व में कितने परमाणु हैं?

**हल** एकक कोष्ठिका का आयतन = $(288 \text{ pm})^3 = (288 \times 10^{-12} \text{ m})^3$
$= (288 \times 10^{-10} \text{ cm})^3$
$= 2.39 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$

208 g तत्व का आयतन $= \dfrac{\text{द्रव्यमान}}{\text{घनत्व}} = \dfrac{208 g}{7.2 \text{ g cm}^{-3}} = 28.88 \text{ cm}^3$

इस आयतन में एकक कोष्ठिकाओं की संख्या $= \dfrac{28.88 \text{cm}^3}{2.39 \times 10^{23} \text{cm}^3 / \text{एकक कोष्ठिका}}$

$= 12.08 \times 10^{23}$ एकक कोष्ठिकाएं

चूँकि प्रत्येक *bcc* एकक कोष्ठिका में 2 परमाणु होते हैं अतः 208 ग्राम तत्व में परमाणुओं की संख्या = 2 (परमाणु/एकक कोष्ठिका) × $12.08 \times 10^{23}$ एकक कोष्ठिका
$= 24.16 \times 10^{23}$ परमाणु

© NCERT not to be republished

**उदाहरण 1.4** एक्स-किरण विवर्तन अध्ययन द्वारा पता चला कि ताँबा $3.608 \times 10^{-8}$ कोष्ठिका कोर के साथ *fcc* एकक कोष्ठिका के रूप में क्रिस्टलीकृत होता है। एक दूसरे प्रयोग में ताँबे का घनत्व 8.92 $g/cm^3$ ज्ञात किया गया। ताँबे के परमाण्विक द्रव्यमान ज्ञात कीजिए।

**हल** *fcc* जालक में प्रति एकक कोष्ठिका परमाणुओं की संख्या, $z = 4$

अतः $M = \dfrac{d\,N_A\,a^3}{z}$

$$= \frac{8.92\,\text{g cm}^{-3} \times 6.022 \times 10^{23}\,\text{atoms mol}^{-1} \times (3.608 \times 10^{-8}\,\text{cm})^3}{4\,\text{atoms}}$$

$= 63.1$ g/mol

ताँबे का परमाण्विक द्रव्यमान = 63.1u

**उदाहरण 1.5** सिल्वर *ccp* जालक बनाता है। एक्स-किरण विवर्तन अध्ययन द्वारा पता चला कि इसकी एकक कोष्ठिका के कोर की लंबाई 408.6 pm है। सिल्वर के घनत्व की गणना कीजिए। (परमाण्विक द्रव्यमान = 107.9 u)

**हल** चूँकि *ccp* जालक में प्रति एकक कोष्ठिका में सिल्वर परमाणुओं की संख्या, $z = 4$

सिल्वर का मोलर द्रव्यमान = $107.9\ \text{g mol}^{-1} = 107.9 \times 10^{-3}\ \text{kg mol}^{-1}$

एकक कोष्ठिका के कोर की लंबाई = $a = 408.6\ \text{pm} = 408.6 \times 10^{-12}\ \text{m}$

$$\text{घनत्व, } d = \frac{z.M}{a^3.N_A} = \frac{4 \times (107.9 \times 10^{-3}\,\text{kg mol}^{-1})}{(408.6 \times 10^{-12}\,\text{m})^3\,(6.022 \times 10^{23}\,\text{mol}^{-1})}$$

$= 10.5 \times 10^3\ \text{kg m}^{-3}$

$= 10.5\ \text{g cm}^{-3}$

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**1.13** एक अणु की वर्ग निविड संकुलित परत में द्विविमीय उपसहसंयोजन संख्या क्या है?

**1.14** एक यौगिक षट्कोणीय निविड संकुलित संरचना बनाता है। इसके 0.5 मोल में कुल रिक्तियों की संख्या कितनी है? उनमें से कितनी रिक्तियाँ चतुष्फलकीय हैं?

**1.15** एक यौगिक, दो तत्वों M और N से बना है। तत्व N, *ccp* संरचना बनाता है और M के परमाणु चतुष्फलकीय रिक्तियों के 1/3 भाग को अध्यासित करते हैं। यौगिक का सूत्र क्या है?

**1.16** निम्नलिखित में से किस जालक में उच्चतम संकुलन क्षमता है?
(i) सरल घनीय, (ii) अंतः केंद्रित घन और (iii) षट्कोणीय निविड संकुलित जालक

**1.17** एक तत्व का मोलर द्रव्यमान $2.7 \times 10^{-2}\ \text{kg mol}^{-1}$ है, यह 405 pm लंबाई की भुजा वाली घनीय एकक कोष्ठिका बनाता है। यदि उसका घनत्व $2.7 \times 10^3\ \text{kg m}^{-3}$ है तो घनीय एकक कोष्ठिका की प्रकृति क्या है?



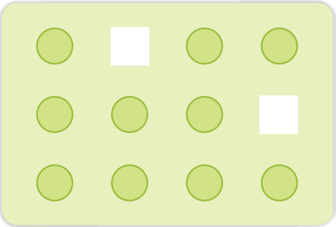
© NCERT not to be republished

## 1.9 ठोसों में अपूर्णताएं

यद्यपि क्रिस्टलीय ठोसों के अवयवी कणों की व्यवस्था में लघु परास के साथ-साथ दीर्घ परास क्रम भी होता है, फिर भी क्रिस्टल परिपूर्ण नहीं होते। साधारणतः ठोस अत्यधिक संख्या में लघु क्रिस्टलों का पुंज होता है। इन लघु क्रिस्टलों में दोष होते हैं। यह तब होता है जब क्रिस्टलीकरण की प्रक्रिया तीव्र अथवा साधारण गति से होती है। जब क्रिस्टलीकरण की प्रक्रिया अत्यंत मंद गति से होती है तब एकल क्रिस्टल बनता है। ये क्रिस्टल भी दोषमुक्त नहीं होते। ये दोष मूलतः अवयवी कणों की व्यवस्था में अनियमितताएं हैं। व्यापक रूप से ये दोष दो प्रकार के होते हैं यानी *बिंदु दोष* और *रेखीय दोष* । एक क्रिस्टलीय पदार्थ में एक बिंदु अथवा एक परमाणु के चारों ओर की आदर्श व्यवस्था में अनियमितताएं अथवा विचलन, **बिंदु दोष** होते हैं, जबकि जालक बिंदुओं की पूर्ण पंक्तियों की आदर्श व्यवस्था में अनियमितताएं अथवा विचलन **रेखीय दोष** होते हैं। इन अनियमितताओं को **क्रिस्टल दोष** कहते हैं। हम अपना विवेचन केवल बिंदु दोष तक ही सीमित रखेंगे।

### 1.9.1 बिंदु दोषों के प्रकार

बिंदु दोषों को तीन प्रकारों में वर्गीकृत किया जा सकता है – (क) स्टॉइकियोमीट्री दोष (ख) अशुद्धता दोष और (ग) नानस्टॉइकियोमीट्री दोष।

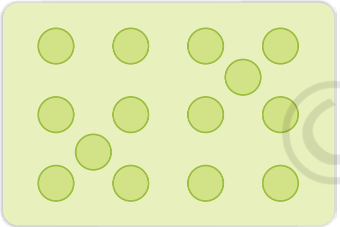


*चित्र 1.27– रिक्तिका दोष*

***(क) स्टॉइकियोमीट्री दोष***

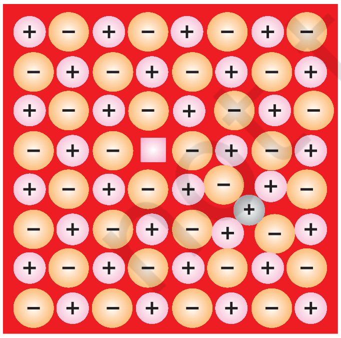
ये वे बिंदु दोष हैं जो ठोस की स्टॉइकियोमीट्री को विक्षुब्ध नहीं करते। इन्हें *आंतर* अथवा **ऊष्मागतिकी दोष** भी कहा जाता है। आधारभूत रूप से यह दो प्रकार के होते हैं। रिक्तिका दोष और अंतराकाशी दोष।

***(i) रिक्तिका दोष*** – जब कुछ जालक स्थल रिक्त हों, तब कहा जाता है कि क्रिस्टल में रिक्तिका दोष है (चित्र 1.27)। यह पदार्थ के घनत्व को कम कर देता है। पदार्थ को गरम करने पर भी इस प्रकार का दोष उत्पन्न हो सकता है।



*चित्र 1.28– अंतराकाशी दोष*

***(ii) अंतराकाशी दोष*** – जब कुछ अवयवी कण (परमाणु अथवा अणु) **अंतराकाशी** स्थल पर पाए जाते हैं, तब कहा जाता है कि क्रिस्टल में **अंतराकाशी दोष** है (चित्र 1.28) यह दोष पदार्थ के घनत्व को बढ़ाता है। ऊपर समझाए गए रिक्तिका और अंतराकाशी दोष अनआयनिक (non-ionic) ठोसों में दिखाई पड़ते हैं। आयनिक ठोसों में सदैव विद्युत उदासीनता बनी रहनी चाहिए। यह इन दोषों को सरल रिक्तिका अथवा अंतराकाशी दोषों की बजाय, फ्रेंकेल और शॉट्की दोषों की तरह दिखाते हैं।

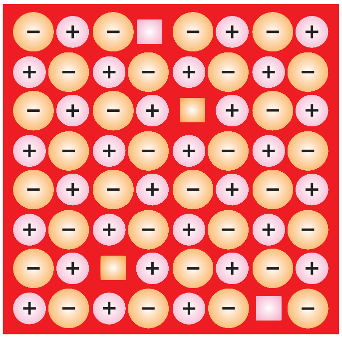


*चित्र 1.29– फ्रेंकेल दोष*

***(iii) फ्रेंकेल दोष*** – यह दोष आयनिक ठोसों द्वारा दिखाया जाता है। लघुतर आयन (साधारणतः धनायन) अपने वास्तविक स्थान से विस्थापित होकर अन्तराकाश स्थान में चला जाता है (चित्र 1.29)। यह वास्तविक स्थान पर रिक्तिका दोष और नए स्थान पर अंतराकाशी दोष उत्पन्न करता है। फ्रेंकेल दोष को **विस्थापन दोष** भी कहते हैं। यह ठोस के घनत्व को परिवर्तित नहीं करता। फ्रेंकेल दोष उन आयनिक पदार्थ द्वारा दिखाया जाता है जिनमें आयनों के आकार में अधिक अंतर होता है, उदाहरण के लिए ZnS, AgCl, AgBr और AgI में यह दोष $Zn^{2+}$ और $Ag^{+}$ आयन के लघु आकार के कारण होता है।

***(iv) शॉट्की दोष*** – यह आधारभूत रूप से आयनिक ठोसों का रिक्तिका दोष है। विद्युत उदासीनता को बनाए रखने के लिए लुप्त होने वाले धनायनों और ऋणायनों की संख्या बराबर होती है (चित्र 1.30)।

© NCERT not to be republished

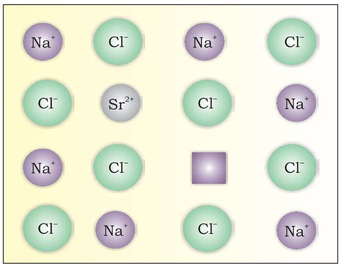


चित्र 1.30– शॉट्की दोष

सरल रिक्तिका दोष की भाँति, शॉट्की दोष भी पदार्थ के घनत्व को घटाता है। आयनिक ठोसों में ऐसे दोषों की संख्या निश्चित रूप से महत्वपूर्ण है। उदाहरण के लिए NaCl में कमरे के ताप पर लगभग $10^6$ शॉट्की युगल प्रति $cm^3$ होते हैं। एक $cm^3$ में करीब $10^{22}$ आयन होते हैं। इस प्रकार प्रति $10^{16}$ आयनों में एक शॉट्की दोष होता है। शॉट्की दोष उन आयनिक पदार्थों द्वारा दिखाया जाता है जिनमें धनायन और ऋणायन लगभग समान आकार के होते हैं। उदाहरण के लिए NaCl, KCl, CsCl और AgBr. यह ध्यान देने योग्य है कि AgBr फ्रेंकेल तथा शॉट्की दोनों ही दोष दिखाता है।

### (ख) अशुद्धता दोष

यदि अल्प मात्रा में $SrCl_2$ युक्त गलित NaCl को क्रिस्टलीकृत किया जाए, तो $Na^+$ के कुछ स्थान $Sr^{2+}$ द्वारा घेर लिए जाते हैं (चित्र 1.31)। प्रत्येक $Sr^{2+}$ दो $Na^+$ आयनों को प्रतिस्थापित करता है। यह एक आयन का स्थान ग्रहण करता है और दूसरा स्थान रिक्त रहता है। इस प्रकार उत्पन्न धनायन रिक्तिकाओं की संख्या $Sr^{2+}$ आयनों की संख्या के बराबर होती है। दूसरा इसी प्रकार का उदाहरण $CdCl_2$ तथा AgCl का ठोस विलयन है।



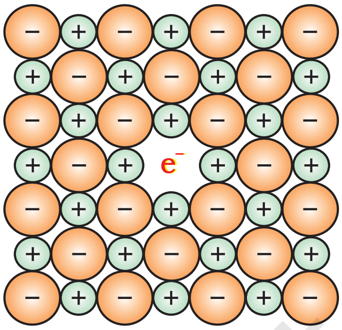

चित्र 1.31– NaCl में $Na^+$ के $Sr^{2+}$ द्वारा प्रतिस्थापन से धनायन रिक्तिका उत्पन्न होना

### (ग) नानस्टॉइकियोमीट्री दोष

अब तक वर्णित दोष क्रिस्टलीय पदार्थ की स्टॉइकियोमीट्री को विक्षुब्ध नहीं करते फिर भी अत्यधिक संख्या में नानस्टॉइकियोमीट्री अकार्बनिक ठोस ज्ञात हैं, जिनमें क्रिस्टल संरचनाओं में दोष के कारण अवयवी तत्व नानस्टॉइकियोमीट्री अनुपात में पाए जाते हैं। ये दोष दो प्रकार के होते हैं– (i)धातु आधिक्य दोष एवं (ii) धातु न्यूनता दोष

### (i) धातु आधिक्य दोष

- *ऋणायनिक रिक्तिका के कारण धातु आधिक्य दोष* – क्षारकीय हैलाइड, जैसे NaCl और KCl, इस प्रकार का दोष दर्शाते हैं। जब NaCl के क्रिस्टल को सोडियम वाष्प के वातावरण में गरम किया जाता है, तो सोडियम परमाणु क्रिस्टल की सतह पर जम जाते हैं। $Cl^-$ आयन क्रिस्टल की सतह में विसरित हो जाते हैं और Na परमाणुओं के साथ जुड़कर NaCl देते हैं। ऐसा $Na^+$ आयन बनाने के लिए Na परमाणु से एक इलेक्ट्रॉन के निकल जाने से होता है। निर्मुक्त इलेक्ट्रॉन विसरित होकर क्रिस्टल के ऋणायनिक स्थान को अध्यासित करते हैं (चित्र 1.32)। परिणामस्वरूप अब क्रिस्टल में सोडियम का आधिक्य होता है। अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों द्वारा भरी ऋणायनिक रिक्तिकाओं को F-केंद्र कहते हैं (रंग केंद्र के लिए जर्मन शब्द फारबेनज़ेनटर से)। ये NaCl के क्रिस्टलों को पीला रंग प्रदान करते हैं। यह रंग, इन इलेक्ट्रॉनों द्वारा क्रिस्टल पर पड़ने वाले प्रकाश से ऊर्जा अवशोषित करके उत्तेजित होने के परिणामस्वरूप दिखता है। इसी प्रकार लीथियम का आधिक्य LiCl क्रिस्टल को गुलाबी बनाता है और पोटैशियम का आधिक्य KCl क्रिस्टल को बैंगनी (अथवा लाइलैक) बनाता है।




चित्र 1.32– क्रिस्टल में एक F- केंद्र

- *अतिरिक्त धनायनों की अंतराकाशी स्थलों पर उपस्थिति से धातु आधिक्य दोष* – कमरे के ताप पर ज़िंक ऑक्साइड सफ़ेद रंग का होता है। गरम करने पर इसमें से ऑक्सीजन निकलती है तथा यह पीले रंग का हो जाता है।

$$ZnO \xrightarrow{\text{तापन}} Zn^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$$

© NCERT not to be republished

अब क्रिस्टल में ज़िंक का आधिक्य होता है तथा इसका सूत्र $Zn_{1+x}O$ बन जाता है। आधिक्य में उपस्थित $Zn^{2+}$ आयन अंतराकाशी स्थलों में, और इलेक्ट्रॉन निकटवर्ती अंतराकाशी स्थलों में चले जाते हैं।

***(ii) धातु न्यूनता दोष*** – कई ऐसे भी ठोस हैं जिन्हें स्टॉइकियोमीट्री संघटन में बनाना कठिन होता है एवं इनमें स्टॉइकियोमीट्री अनुपात की तुलना में धातु की मात्रा कम होती है। इस प्रकार का एक विशिष्ट उदाहरण FeO है यह अधिकतर $Fe_{0.95}O$ संघटन में पाया जाता है। यह वास्तव में $Fe_{0.93}O$ से $Fe_{0.96}O$ की परास में हो सकता है। FeO के क्रिस्टल में से कुछ $Fe^{2+}$ धनायन लुप्त हो जाते हैं और धनावेश की क्षतिपूर्ति $Fe^{3+}$ आयनों की आवश्यक संख्या से हो जाती है।

## 1.10 विद्युतीय गुण

ठोस विद्युत चालकता में अद्भुत विविधता दर्शाते हैं जिनके परिमाणों का परास $10^{-20}$ से लेकर $10^{7}$ $ohm^{-1}$ $m^{-1}$ तक लगभग 27 कोटियों में फैला होता है। चालकता के आधार पर ठोसों को तीन वर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है।

**(i) चालक**

वे ठोस जिनकी चालकता का परास $10^{4}$ से $10^{7}$ $ohm^{-1}m^{-1}$ के मध्य हो चालक कहलाते हैं। धातुओं की चालकता की कोटि $10^{7}ohm^{-1}m^{-1}$ होती है और ये उत्तम चालक होते हैं।

**(ii) विद्युतरोधी**

ये वे ठोस हैं जिनकी चालकता बहुत कम, $10^{-20}$ से $10^{-10}$ $ohm^{-1}m^{-1}$ के परास के मध्य होती है।

**(iii) अर्धचालक**

ये वे ठोस होते हैं जिनकी चालकता $10^{-6}$ से $10^{4}$ $ohm^{-1}m^{-1}$ तक के मध्यवर्ती परास में होती है।

### 1.10.1 धातुओं में विद्युत चालन

चालकों में विद्युत का चालन इलेक्ट्रॉनों अथवा आयनों के गमन द्वारा होता है। धात्विक चालक पहले संवर्ग में (इलेक्ट्रॉनों द्वारा चालन) और विद्युतअघट्य पिछले संवर्ग (आयनों द्वारा चालन) में आते हैं।

धातु ठोस एवं गलित दोनों अवस्थाओं में विद्युत का चालन करती हैं। धातुओं की चालकता प्रति परमाणु संयोजी इलेक्ट्रॉनों की संख्या पर निर्भर करती है। धातु परमाणुओं के परमाण्विक कक्षकों से आण्विक कक्षक बनते हैं जिनकी ऊर्जा इतनी पास-पास होती है कि वे बैंड बना लेते हैं। यदि यह बैंड आंशिक रूप से भरा हो अथवा यह एक उच्च ऊर्जा वाले रिक्त चालकता बैंड के साथ अतिव्यापन करता हो तो विद्युत क्षेत्र में इलेक्ट्रॉन आसानी से प्रवाहित हो सकते हैं जिससे धातु चालकता दर्शाती है (चित्र 1.33 क)।

यदि पूरित संयोजक बैंड एवं आगामी उच्च रिक्त बैंड (चालकता बैंड) के मध्य अंतराल अधिक होता है तो इलेक्ट्रॉन उसमें नहीं लाँघ सकते और ऐसे पदार्थों की चालकता बहुत कम होती है तथा यह एक विद्युतरोधी के समान व्यवहार करते हैं (चित्र 1.33 ख)।

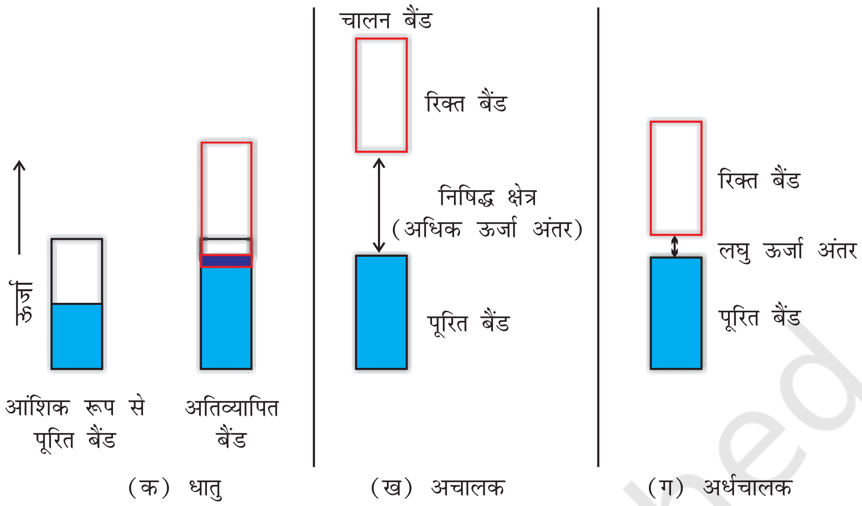
### 1.10.2 अर्धचालकों में विद्युत चालन

अर्धचालकों में संयोजक बैंड एवं चालक बैंड के मध्य अंतराल कम होता है (चित्र 1.33 ग)। अत: कुछ इलेक्ट्रॉन चालक बैंड में लाँघ सकते हैं और अल्प चालकता दिखा सकते हैं। ताप बढ़ने के साथ अर्धचालकों में विद्युत् चालकता बढ़ती है, क्योंकि अधिक संख्या में इलेक्ट्रॉन चालक बैंड में जा सकते हैं। सिलिकन एवं जर्मैनियम



© NCERT not to be republished

जैसे पदार्थ इस प्रकार का व्यवहार प्रदर्शित करते हैं तथा इन्हें *नैज-अर्धचालक* (Intrinsic-semiconductors) कहते हैं।




*चित्र 1.33– (क) धातुओं, (ख) चालकता रोधियों एवं (ग) अर्धचालकों में विभेद, प्रत्येक श्रेणी में रंगरहित (अनशेडेड) क्षेत्र चालकता बैंड को दर्शाता है।*

इन नैज-अर्धचालकों की चालकता व्यवहारिक उपयोग के लिए बहुत ही कम होती है। उचित अशुद्धि को उपयुक्त मात्रा में मिलाने से इनकी चालकता बढ़ जाती है। इस विधि को *अपमिश्रण* कहते हैं। अपमिश्रण उस अशुद्धि द्वारा किया जा सकता है जो नैज-अर्धचालक सिलिकन अथवा जमैनियम की तुलना में इलेक्ट्रॉन धनी या इलेक्ट्रॉन न्यून हो। ऐसी अशुद्धियों से उनमें *इलेक्ट्रॉनीय दोष* उत्पन्न हो जाता है।

### (क) इलेक्ट्रॉन-धनी अशुद्धियाँ

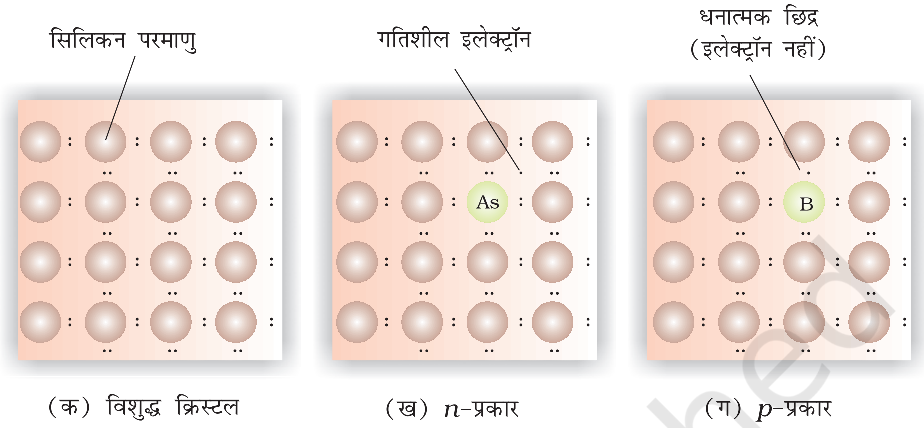
सिलिकन और जमैनियम आवर्तसारणी के चौदहवें वर्ग से संबंधित हैं और प्रत्येक में चार संयोजक इलेक्ट्रॉन हैं। क्रिस्टलों में इनका प्रत्येक परमाणु अपने निकटस्थ परमाणुओं के साथ चार सहसंयोजक बंध बनाता है (चित्र 1.34 क)। जब पंद्रहवें वर्ग के तत्व जैसे P अथवा As, जिनमें पाँच संयोजक इलेक्ट्रॉन होते हैं, को अपमिश्रित किया जाता है, तो यह सिलिकन अथवा जमैनियम के क्रिस्टल में कुछ जालक स्थलों में आ जाते हैं (चित्र 1.34 ख)। पाँच में से चार इलेक्ट्रॉनों का उपयोग चार सन्निकट सिलिकन परमाणुओं के साथ चार सहसंयोजक बंध बनाने में होता है। पाँचवाँ अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन विस्थानित हो जाता है। यह विस्थानित इलेक्ट्रॉन अपमिश्रित सिलिकन (अथवा जमैनियम) की चालकता में वृद्धि करते हैं। यहाँ चालकता में वृद्धि ऋणावेशित इलेक्ट्रॉन के कारण होती है, अतः इलेक्ट्रॉन-धनी अशुद्धि से अपमिश्रित सिलिकन को $n$-प्रकार का अर्धचालक कहा जाता है।

### (ख) इलेक्ट्रॉन-न्यून अशुद्धियाँ

सिलिकन अथवा जरमेनियम को वर्ग 13 के तत्वों जैसे B, Al अथवा Ga के साथ भी अपमिश्रित किया जा सकता है जिनमें केवल तीन संयोजक इलेक्ट्रॉन होते हैं। वह स्थान जहाँ चौथा इलेक्ट्रॉन नहीं होता, *इलेक्ट्रॉन रिक्ति* या *इलेक्ट्रॉन छिद्र* कहलाता है (चित्र 1.34 ग)। निकटवर्ती परमाणु से इलेक्ट्रॉन आकर इलेक्ट्रॉन छिद्र को भर सकता है, परंतु ऐसा करने पर वह अपने मूल स्थान पर इलेक्ट्रॉन छिद्र छोड़ जाता है। यदि ऐसा हो तो यह प्रतीत होगा जैसे

© NCERT not to be republished

कि इलेक्ट्रॉन छिद्र, जिस इलेक्ट्रॉन द्वारा यह भरा गया है उसके विपरीत दिशा में चल रहा है। विद्युत क्षेत्र के प्रभाव में इलेक्ट्रॉन, इलेक्ट्रॉन छिद्रों में से धनावेशित प्लेट की ओर चलेंगे, परंतु ऐसा प्रतीत होगा; जैसे इलेक्ट्रॉन छिद्र धनावेशित हैं और ऋणावेशित प्लेट की ओर चल रहे हैं। इस प्रकार के अर्धचालकों को *p- प्रकार* के अर्धचालक कहते हैं।




*चित्र 1.34– वर्ग 13 और 15 के तत्वों को अपमिश्रित करके n-और p- प्रकार के अर्धचालकों की सृष्टि*

**n- प्रकार और p- प्रकार के अर्धचालकों के अनुप्रयोग**

*n*- प्रकार और *p*- प्रकार के अर्धचालकों के विभिन्न संयोजनों को इलेक्ट्रॉनिक अवयव बनाने में उपयोग किया जाता है। डायोड *n*- प्रकार और *p*- प्रकार के अर्धचालकों का एक संयोजन है और परिशोधक के रूप में उपयोग किया जाता है। ट्रांज़िस्टर एक प्रकार के अर्धचालक की परत को अन्य प्रकार के अर्धचालक की दो परतों के मध्य अंतदबिन (सैंडविच) करके बनाए जाते हैं। *npn* और *pnp* प्रकार के ट्रांज़िस्टरों को रेडियो अथवा श्राव्य संकेतों के पहचान और प्रवर्धन में उपयोग किया जाता है। सौर सेल एक दक्ष फोटो-डायोड है जिसका उपयोग प्रकाश-ऊर्जा को विद्युत-ऊर्जा में बदलने के लिए किया जाता है।

जर्मेनियम तथा सिलिकन वर्ग 14 के तत्व हैं अत: इनकी अभिलाक्षणिक संयोजकता चार है तथा चार बंध बनते हैं, जैसे हीरे में। वर्ग 13 एवं 15 अथवा वर्ग 12 तथा 16 के तत्वों के सम्मिश्रण से अनेक प्रकार के ठोस पदार्थ बनाए गए हैं जिनकी औसत संयोजकता Ge या Si के समान चार है। इनमें से वर्ग 13 –15 के विशिष्ट यौगिक InSb, AlP तथा GaAs हैं। गैलियम आर्सेनाइड (GaAs) अर्द्धचालक त्वरित प्रतिसंवेदी होते हैं; इन्होंने अर्द्धचालक युक्तियों के निर्माण में क्रांतिकारी हलचल ला दी है। ZnS, CdS, CdSe तथा HgTe, वर्ग 12 –16 के यौगिकों के उदाहरण हैं। इन यौगिकों में बंध पूर्णतया सहसंयोजक नहीं होते तथा इनके आयनिक गुण इनमें उपस्थित दोनों तत्वों की विद्युत ऋणात्मकता पर निर्भर करते हैं।

यह जानना बहुत रोचक होगा कि संक्रमण धातु ऑक्साइडों के वैद्युतीय गुणों में बहुत अधिक अंतर होता है। TiO, $CrO_2$ तथा $ReO_3$ धातु के समान व्यवहार करते हैं। चालकता में तथा दिखने में $ReO_3$ कॉपर धातु की तरह प्रतीत होता है। कुछ अन्य ऑक्साइड जैसे VO, $VO_2$ $VO_3$ तथा $TiO_3$ के धात्विक एवं रोधी गुण ताप पर निर्भर होते हैं।

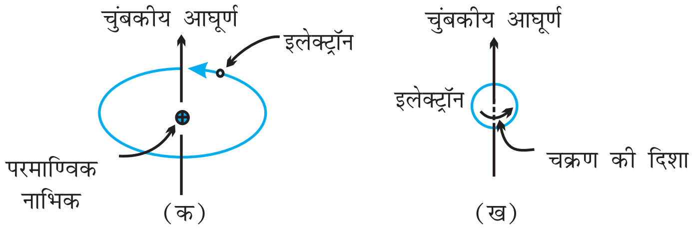




© NCERT not to be republished

## 1.11 चुंबकीय गुण

सभी पदार्थों के साथ कुछ चुंबकीय गुण संबंधित होते हैं। इन गुणों की उत्पति इलेक्ट्रॉनों के कारण होती है। एक परमाणु में प्रत्येक इलेक्ट्रॉन एक सूक्ष्म चुंबक की तरह व्यवहार करता है। उसका चुंबकीय आघूर्ण दो प्रकार की गतियों से उत्पन्न होता है (i) उसकी नाभिक के चारों ओर कक्षक गति और (ii) उसका अपने अक्ष पर चारों ओर चक्रण (चित्र 1.35)।




*चित्र 1.35– (क) इलेक्ट्रॉन की कक्षीय गति, (ख) इलेक्ट्रॉन की चक्रण गति के साथ संयुक्त चुंबकीय आघूर्ण का निदर्शन*

इलेक्ट्रॉन एक आवेशित कण होने के कारण एवं इस प्रकार की गतियों के कारण एक छोटे विद्युत परिपथ के रूप में समझा जा सकता है जिसमें चुंबकीय आघूर्ण पाया जाता है। इस प्रकार प्रत्येक इलेक्ट्रॉन के साथ स्थायी चक्रण और कक्षक चुंबकीय आघूर्ण संयुक्त रहता है। इस चुंबकीय आघूर्ण का परिमाण बहुत कम होता है इसे मापे जाने वाली इकाई को *बोर मैग्नेटॉन*, $\mu_B$ कहा जाता है। यह $9.27 \times 10^{-24}$ A m$^2$ के बराबर होता है।

पदार्थों को उनके चुंबकीय गुणों के आधार पर पाँच संवर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है – (i) अनुचुंबकीय (ii) प्रतिचुंबकीय (iii) लोहचुंबकीय (iv) प्रतिलोहचुंबकीय (v) फेरीचुंबकीय

### (i) अनुचुंबकत्व

अनुचुंबकीय पदार्थ चुंबकीय क्षेत्र की ओर दुर्बल रूप से आकर्षित होते हैं। ये चुंबकीय क्षेत्र की दिशा में ही चुंबकित हो जाते हैं। ये चुंबकीय क्षेत्र की अनुपस्थिति में अपना चुंबकत्व खो देते हैं। अनुचुंबकत्व का कारण एक अथवा अधिक अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति है, जो कि चुंबकीय क्षेत्र की ओर आकर्षित होते हैं। $O_2$, $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Cr^{3+}$ ऐसे पदार्थों के कुछ उदाहरण हैं।

### (ii) प्रतिचुंबकत्व

प्रतिचुंबकीय पदार्थ चुंबकीय क्षेत्र से दुर्बल रूप से प्रतिकर्षित होते हैं। $H_2O$, NaCl और $C_6H_6$ ऐसे पदार्थों के कुछ उदाहरण हैं। ये चुंबकीय क्षेत्र की विपरीत दिशा में दुर्बल रूप से चुंबकित होते हैं। प्रतिचुंबकत्व उन पदार्थों द्वारा दर्शाया जाता है जिनमें सभी इलेक्ट्रॉन युगलित होते हैं और इनमें अयुगलित इलेक्ट्रॉन नहीं हैं। इलेक्ट्रॉनों का युगलित होना उनके चुंबकीय आघूर्ण को आपस में निरस्त कर देता है और वे चुंबकीय गुण नहीं दर्शाते।

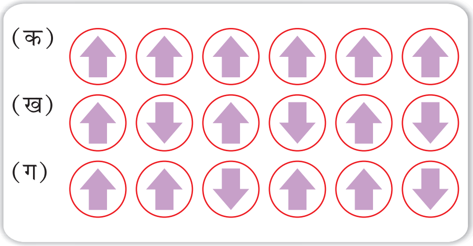
### (iii) लोहचुंबकत्व

कुछ पदार्थ, जैसे– लोहा, कोबाल्ट, निकैल, गैडोलिनियम और $CrO_2$ बहुत प्रबलता से चुंबकीय क्षेत्र की ओर आकर्षित होते हैं। ऐसे पदार्थों को लोहचुंबकीय पदार्थ कहा जाता है। प्रबल आकर्षणों के अतिरिक्त ये स्थायी रूप से चुंबकित किए जा सकते हैं। ठोस अवस्था में, लोहचुंबकीय पदार्थों के धातु आयन छोटे खंडों में एक साथ समूहित हो जाते हैं इन्हें *डोमेन*



© NCERT not to be republished

कहा जाता है। इस प्रकार प्रत्येक डोमेन एक छोटे चुंबक की तरह व्यवहार करता है। लोहचुंबकीय पदार्थ के अचुंबकीय टुकड़े में डोमेन अनियमित रूप से अभिविन्यासित होते हैं और उनका चुंबकीय आघूर्ण निरस्त हो जाता है। पदार्थ को चुंबकीय क्षेत्र में रखने पर सभी डोमेन चुंबकीय क्षेत्र की दिशा में अभिविन्यासित हो जाते हैं (चित्र 1.36 क) और प्रबल चुंबकीय प्रभाव उत्पन्न होता है। चुंबकीय क्षेत्र को हटा लेने पर भी डोमेनों का क्रम बना रहता है और लौहचुंबकीय पदार्थ स्थायी चुंबक बन जाते हैं।




*चित्र 1.36 – चुंबकीय आघूर्ण का व्यवस्थित संरेखण (क) लोहचुंबकीय, (ख) प्रतिलोहचुंबकीय और (ग) फेरीचुंबकीय*

### (iv) प्रतिलोहचुंबकत्व

प्रतिलोहचुंबकत्व प्रदर्शित करने वाले पदार्थ जैसे MnO में डोमेन संरचना लोहचुंबकीय पदार्थ के सदृश होती है, परंतु उनके डोमेन एक दूसरे के विपरीत अभिविन्यासित होते हैं तथा एक दूसरे के चुंबकीय आघूर्ण को निरस्त कर देते हैं (चित्र 1.36 ख)।

### (v) फेरीचुंबकत्व

जब पदार्थ में डोमेनो के चुंबकीय आघूर्णों का संरेखण समानांतर एवं प्रतिसमानांतर दिशाओं में असमान होता है तब पदार्थ में फेरीचुंबकत्व देखा जाता है (चित्र 1.36 ग)। ये लौहचुंबकत्व की तुलना में चुंबकीय क्षेत्र द्वारा दुर्बल रूप से आकर्षित होते हैं। $Fe_3O_4$,(मैग्नेटाइट) और फेराइट जैसे $MgFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ ऐसे पदार्थों के उदाहरण हैं। ये पदार्थ भी गरम करने पर फेरीचुंबकत्व खो देते हैं और अनुचुंबकीय बन जाते हैं।

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**1.18** जब एक ठोस को गरम किया जाता है तो किस प्रकार का दोष उत्पन्न हो सकता है? इससे कौन से भौतिक गुण प्रभावित होते हैं और किस प्रकार?

**1.19** निम्नलिखित किस प्रकार का स्टॉइकियोमीट्री दोष दर्शाते हैं?
(i) ZnS (ii) AgBr

**1.20** समझाइए कि एक उच्च संयोजी धनायन को अशुद्धि की तरह मिलाने पर आयनिक ठोस में रिक्तिकाएं किस प्रकार प्रविष्ट होती हैं।

**1.21** जिन आयनिक ठोसों में धातु आधिक्य दोष के कारण ऋणायनिक रिक्तिका होती हैं, वे रंगीन होते हैं। इसे उपयुक्त उदाहरण की सहायता से समझाइए।

**1.22** वर्ग 14 के तत्व को *n*- प्रकार के अर्धचालक में उपयुक्त अशुद्धि द्वारा अपमिश्रित करके रूपांतरित करना है। यह अशुद्धि किस वर्ग से संबंधित होनी चाहिए?

**1.23** किस प्रकार के पदार्थों से अच्छे स्थायी चुंबक बनाए जा सकते हैं, लोहचुंबकीय अथवा फेरीचुंबकीय? अपने उत्तर का औचित्य बताइए।



2022-23

© NCERT not to be republished

## सारांश

**ठोसों** का द्रव्यमान, आयतन और आकार निश्चित होता है। यह उनके कणों की नियत स्थिति, उनके मध्य लघु दूरी और उनके बीच प्रबल अन्योन्यक्रियाओं के कारण होता है। **अक्रिस्टलीय** ठोसों के अवयवी कणों की व्यवस्था केवल **लघु परासी** होती है जिसके परिणामस्वरूप ये **अतिशीतित द्रवों** के समान व्यवहार करते हैं। गलनांक सुस्पष्ट नहीं होता और समदैशिक प्रकृति के होते हैं। **क्रिस्टलीय ठोसों** के अवयवी कणों की व्यवस्था दीर्घ परासी होती है। इनका गलनांक सुस्पष्ट होता है, विषमदैशिक प्रकृति के होते हैं और उनके कणों की विशिष्ट आकृतियाँ होती हैं। क्रिस्टलीय ठोसों के गुण उनके अवयवी कणों के मध्य अन्योन्यक्रिया की प्रकृति पर निर्भर करते हैं। इस आधार पर इन्हें **आण्विक, आयनिक, धात्विक** और **सहसंयोजक** ठोस नामक चार संवर्गों में विभाजित किया जा सकता है। ये गुणों में व्यापक रूप से भिन्न होते हैं।

क्रिस्टलीय ठोसों में अवयवी कण नियमित क्रम में व्यवस्थित होते हैं जो पूरे क्रिस्टल में विस्तारित होता है। यह व्यवस्था प्रायः बिंदुओं के त्रिविमीय क्रम-विन्यास द्वारा चित्रित की जाती है, जिसे क्रिस्टल जालक कहा जाता है। प्रत्येक **जालक बिंदु** दिक्‌स्थान में एक कण की स्थिति बताता है। कुल मिलाकर विभिन्न प्रकार के चौदह जालक संभव हैं जिन्हें **ब्रेवे जालक** कहा जाता है। जालक का लघु अभिलक्षणिक भाग जिसे **एकक कोष्ठिका** कहा जाता है, की पुनरावृत्ति से प्रत्येक जालक जनित किया जा सकता है। किसी एकक कोष्ठिका की विशेषताएं उसकी कोर-लंबाई और इन कोरों के मध्य तीन कोणों द्वारा बताई जा सकती हैं। एकक कोष्ठिकाएं **आद्य**, जिनमें कण केवल कोनों पर स्थित हैं, अथवा **केंद्रित** हो सकती हैं। केंद्रित एकक कोष्ठिकाओं में अतिरिक्त कण उनके अंतःकेंद्र (**अंतःकेंद्रित**), प्रत्येक फलक के केंद्र पर (**फलक-केंद्रित**) अथवा दो विपरीत फलकों के केंद्रों पर (**अंत्य-केंद्रित**) होते हैं। सात प्रकार की आद्य एकक कोष्ठिकाएं होती हैं। केंद्रित एकक कोष्ठिकाओं को मिलाकर कुल चौदह प्रकार की एकक कोष्ठिकाएं होती हैं जिनके परिणामस्वरूप चौदह **ब्रेवे जालक** बनते हैं।

कणों के **निविड संकुलन** के परिणामस्वरूप दो उच्च क्षमता के जालक, **षट्कोणीय निविड संकुलित (*hcp*)** और **घनीय निविड संकुलित (*ccp*)** प्राप्त होते हैं। घनीय निविड संकुलित (*ccp*) को फलक-केंद्रित घनीय (*fcc*) जालक भी कहा जाता है। इन दोनों संकुलनों में 74% स्थान संपूरित होता है। शेष स्थान दो प्रकार की रिक्तिकाओं के रूप में उपस्थित होता है – अष्टफलकीय रिक्ति और चतुष्फलकीय रिक्ति। अन्य प्रकार के संकुलन निविड संकुलन नहीं हैं उनमें कणों की संकुलन दक्षता कम होती है। जबकि **अंतःकेंद्रित घन जालक** (*bcc*) में 68% स्थान और सरल घनीय जालक में केवल 52.4% स्थान ही संपूरित रहता है।

ठोसों की संरचनाएं परिपूर्ण नहीं होतीं। उनमें विभिन्न प्रकार की **अपूर्णताएं** अथवा **दोष** होते हैं। बिंदु दोष और रेखीय दोष सामान्य प्रकार के दोष हैं। बिंदु दोष तीन प्रकार के हैं – **स्टॉइकियोमीट्री दोष**, **अशुद्धि दोष** और **नानस्टॉइकियोमीट्री दोष**। **रिक्तिका दोष** और **अंतराकाशी दोष** दो आधारभूत प्रकार के स्टॉइकियोमीट्री बिंदु दोष हैं। आयनिक ठोसों में यह दोष **शॉट्की** और **फ्रेंकेल दोष** के रूप में उपस्थित होते हैं। अशुद्धि दोष क्रिस्टल में अशुद्धि की उपस्थिति से उत्पन्न होते हैं। आयनिक ठोसों में जब आयन-अशुद्धि की संयोजकता मूल यौगिक के वैसे ही आयन से भिन्न होती है तब कुछ रिक्तियाँ उत्पन्न हो जाती हैं। नानस्टॉइकियोमीट्री दोष, **धातु-आधिक्य** और **धातु-न्यून** प्रकार के होते हैं। कभी-कभी अशुद्धियों की परिकलित मात्राओं का अचालकों में डोपन करने से उनके विद्युतीय गुणों में परिवर्तन आ जाता है। इलेक्ट्रॉनिकी उद्योगों में ऐसे पदार्थों का व्यापक रूप से उपयोग किया जाता है। ठोस कई प्रकार के चुंबकीय गुण प्रदर्शित करते हैं जैसे **अनुचुंबकत्व**, **प्रतिचुंबकत्व**, **लोहचुंबकत्व**, **प्रतिलोहचुंबकत्व** और **फेरीचुंबकत्व**। इन गुणों को श्रव्य, दृश्य-श्रव्य और अन्य अभिलेखीय यंत्रों में उपयोग किया जाता है। इन सभी गुणों को उनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास और संरचनाओं से सहसंबंधित किया जा सकता है।



not to be republished © NCERT

# अभ्यास

**1.1** 'अक्रिस्टलीय' पद को परिभाषित कीजिए। अक्रिस्टलीय ठोसों के कुछ उदाहरण दीजिए।

**1.2** काँच, क्वार्ट्ज़ जैसे ठोस से किस प्रकार भिन्न है? किन परिस्थितियों में क्वार्ट्ज़ को काँच में रूपांतरित किया जा सकता है?

**1.3** निम्नलिखित ठोसों का वर्गीकरण आयनिक, धात्विक, आण्विक, सहसंयोजक या अक्रिस्टलीय में कीजिए।

(i) टेट्राफ़ॉस्फोरस डेकॉक्साइड ($P_4O_{10}$)
(ii) अमोनियम फॉस्फेट, $(NH_4)_3 PO_4$
(iii) SiC
(iv) $I_2$
(v) $P_4$
(vi) प्लास्टिक
(vii) ग्रेफाइट
(viii) पीतल
(ix) Rb
(x) LiBr
(xi) Si

**1.4** (i) उपसहसंयोजन संख्या का क्या अर्थ है?
(ii) निम्नलिखित परमाणुओं की उपसहसंयोजन संख्या क्या होती है?
(क) एक घनीय निविड संकुलित संरचना
(ख) एक अंत:केंद्रित घनीय संरचना

**1.5** यदि आपको किसी अज्ञात धातु का घनत्व एवं एकक कोष्ठिका की विमाएं ज्ञात हैं तो क्या आप उसके परमाण्विक द्रव्यमान की गणना कर सकते हैं? स्पष्ट कीजिए।

**1.6** 'किसी क्रिस्टल की स्थिरता उसके गलनांक के परिमाण द्वारा प्रकट होती है', टिप्पणी कीजिए। किसी आँकड़ा पुस्तक से जल, एथिल ऐल्कोहॉल, डाइएथिल ईथर तथा मैथेन के गलनांक एकत्र करें। इन अणुओं के मध्य अंतराआण्विक बलों के बारे में आप क्या कह सकते हैं?

**1.7** निम्नलिखित युग्मों के पदों में कैसे विभेद करोगे?
(i) षट्कोणीय निविड संकुलन एवं घनीय निविड संकुलन
(ii) क्रिस्टल जालक एवं एकक कोष्ठिका
(iii) चतुष्फलकीय रिक्ति एवं अष्टफलकीय रिक्ति

**1.8** निम्नलिखित जालकों में से प्रत्येक की एकक कोष्ठिका में कितने जालक बिंदु होते हैं?
(i) फलक-केंद्रित घनीय, (ii) फलक-केंद्रित चतुष्कोणीय, (iii) अंत:केंद्रित

**1.9** समझाइए–
(i) धात्विक एवं आयनिक क्रिस्टलों में समानता एवं विभेद का आधार।
(ii) आयनिक ठोस कठोर एवं भंगुर होते हैं।

**1.10** निम्नलिखित के लिए धातु के क्रिस्टल में संकुलन क्षमता की गणना कीजिए।
(i) सरल घनीय, (ii) अंत:केंद्रित घनीय, (iii) फलक-केंद्रित घनीय।
(यह मानते हुए कि परमाणु एक-दूसरे के संपर्क में हैं।)

**1.11** चाँदी का क्रिस्टलीकरण *fcc* जालक में होता है। यदि इसकी कोष्ठिका के कोरों की लंबाई $4.07 \times 10^{-8}$ cm तथा घनत्व 10.5 g $cm^{-3}$ हो तो चाँदी का परमाण्विक द्रव्यमान ज्ञात कीजिए।

**1.12** एक घनीय ठोस दो तत्वों P एवं Q से बना है। घन के कोनों पर Q परमाणु एवं अंत: केंद्र पर P परमाणु स्थित हैं। इस यौगिक का सूत्र क्या है? P एवं Q की उपसहसंयोजन संख्या क्या है?

**1.13** नायोबियम का क्रिस्टलीकरण अंत:केंद्रित घनीय संरचना में होता है। यदि इसका घनत्व 8.55 g $cm^{-3}$ हो तो इसके परमाण्विक द्रव्यमान 93 u का प्रयोग करके परमाणु त्रिज्या की गणना कीजिए।

**1.14** यदि अष्टफलकीय रिक्ति की त्रिज्या r हो तथा निविड संकुलन में परमाणुओं की त्रिज्या R हो तो r एवं R में संबंध स्थापित कीजिए।

**1.15** कॉपर *fcc* जालक रूप में क्रिस्टलीकृत होता है जिसके कोर की लंबाई $3.61 \times 10^{-8}$ cm है। यह दर्शाइए कि गणना किए गए घनत्व के मान तथा मापे गए घनत्व 8.92 g $cm^{-3}$ में समानता है।



2022-23

© NCERT not to be republished

**1.16** विश्लेषण द्वारा ज्ञात हुआ कि निकैल ऑक्साइड का सूत्र $Ni_{0.98}O_{1.00}$ है। निकैल आयनों का कितना अंश $Ni^{2+}$ और $Ni^{3+}$ के रूप में विद्यमान है?

**1.17** अर्धचालक क्या होते हैं? दो मुख्य अर्धचालकों का वर्णन कीजिए एवं उनकी चालकता-क्रियाविधि में विभेद कीजिए।

**1.18** नानस्टॉइकियोमीट्री क्यूप्रस ऑक्साइड, $Cu_2O$, प्रयोगशाला में बनाया जा सकता है। इसमें कॉपर तथा ऑक्सीजन का अनुपात 2:1 से कुछ कम है। क्या आप इस तथ्य की व्याख्या कर सकते हैं कि यह पदार्थ *p*- प्रकार का अर्धचालक है?

**1.19** फेरिक ऑक्साइड, आक्साइड आयन के षट्कोणीय निविड संकुलन में क्रिस्टलीकृत होता है जिसकी तीन अष्टफलकीय रिक्तियों में से दो पर फेरिक आयन होते हैं। फेरिक ऑक्साइड का सूत्र ज्ञात कीजिए।

**1.20** निम्नलिखित को *p*- प्रकार या *n*- प्रकार के अर्धचालकों में वर्गीकृत कीजिए –
(i) In से डोपित Ge (ii) B से डोपित Si

**1.21** सोना (परमाणु त्रिज्या = 0.144 nm) फलक-केंद्रित एकक कोष्ठिका में क्रिस्टलीकृत होता है। इसकी कोष्ठिका के कोर की लंबाई ज्ञात कीजिए।

**1.22** बैंड सिद्धांत के आधार पर (i) चालक एवं रोधी (ii) चालक एवं अर्धचालक में क्या अंतर होता है?

**1.23** उचित उदाहरणों द्वारा निम्नलिखित पदों को परिभाषित कीजिए –
(i) शॉट्की दोष, (ii) फ्रेंकेल दोष, (iii) अंतराकाशी, (iv) F-केंद्र।

**1.24** ऐलुमिनियम घनीय निविड संकुलित संरचना में क्रिस्टलीकृत होता है। इसका धात्विक अर्धव्यास 125 pm है।
(i) एकक कोष्ठिका के कोर की लंबाई ज्ञात कीजिए।
(ii) 1.0 $cm^3$ ऐलुमिनियम में कितनी एकक कोष्ठिकाएं होंगी?

**1.25** यदि NaCl को $SrCl_2$ के $10^{-3}$ मोल % से डोपित किया जाए तो धनायनों की रिक्तियों का सांद्रण क्या होगा?

**1.26** निम्नलिखित को उचित उदाहरणों से समझाइए –
(i) लोहचुंबकत्व
(ii) अनुचुंबकत्व
(iii) फेरीचुंबकत्व
(iv) प्रतिलोहचुंबकत्व
(v) 12–16 और 13–15 वर्गों के यौगिक

## कुछ पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर

**1.13** 4

**1.14** कुल रिक्तिओं की संख्या = $9.033 \times 10^{23}$
चतुष्फलकीय रिक्तिओं की संख्या = $6.022 \times 10^{23}$

**1.15** $M_2N_3$

**1.17** *ccp*



© NCERT not to be republished

12087CH02

# एकक 2

# विलयन

## उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप —

- विभिन्न प्रकार के विलयनों का बनना वर्णित कर सकेंगे;
- विलयन की सांद्रता को विभिन्न मात्रकों में व्यक्त कर सकेंगे;
- हेनरी एवं राउल्ट नियमों को स्पष्ट कर सकेंगे तथा व्याख्या कर सकेंगे;
- आदर्श तथा अनादर्श विलयनों में विभेद कर सकेंगे;
- वास्तविक विलयनों का राउल्ट के नियम से विचलन का कारण बता सकेंगे;
- विलयनों के अणुसंख्य गुणधर्मों का वर्णन कर सकेंगे तथा इनका विलेय के आण्विक द्रव्यमान से संबंध स्थापित कर सकेंगे;
- विलयनों में कुछ विलेयों द्वारा प्रदर्शित असामान्य अणुसंख्य गुणधर्मों को समझा सकेंगे।

*शरीर में लगभग सभी प्रक्रम किसी न किसी विलयन में घटित होते हैं।*

सामान्य जीवन में हम बहुत कम शुद्ध पदार्थों से परिचित होते हैं। अधिकांशत: ये दो या अधिक शुद्ध पदार्थों के मिश्रण होते हैं। उनका जीवन में उपयोग तथा महत्व उनके संगठन पर निर्भर करता है। जैसे, पीतल (जिंक व निकैल का मिश्रण) के गुण जर्मन सिल्वर (कॉपर, जिंक व निकैल का मिश्रण) अथवा काँसे (ताँबे एवं टिन का मिश्रण) से अलग होते हैं। जल में उपस्थित फ्लुओराइड आयनों की 1.0 ppm मात्रा दंत क्षरण को रोकती है। जबकि इसकी 1.5 ppm मात्रा दाँतों के कर्बुरित (पीलापन) होने का कारण होती है तथा फ्लुओराइड आयनों की अधिक सांद्रता जहरीली हो सकती है (उदाहरणार्थ — सोडियम फ्लुओराइड का चूहों के लिए जहर के रूप में उपयोग); अंतशिरा इंजेक्शन हमेशा लवणीय जल में एक निश्चित आयनिक सांद्रता पर घोले जाते हैं जो रक्त प्लाज्मा की सांद्रता के सदृश होती हैं, इत्यादि कुछ उदाहरण हैं।

इस एकक में हम मुख्यत: द्रवीय विलयनों तथा उनको बनाने की विधियों पर विचार करेंगे तत्पश्चात् हम उनके गुणों जैसे वाष्पदाब व अणुसंख्य गुणधर्म का अध्ययन करेंगे। हम विलयनों के प्रकार से प्रारम्भ करेंगे और फिर द्रव विलयनों में उपस्थित विलेय की सांद्रता को व्यक्त करने के विभिन्न विकल्पों को जानेंगे।

## 2.1 विलयनों के प्रकार

विलयन दो या दो से अधिक अवयवों का **समांगी मिश्रण** होता है। समांगी मिश्रण से हमारा तात्पर्य है कि मिश्रण में सभी जगह इसका संघटन व गुण एक समान होते हैं। सामान्यत: जो अवयव अधिक मात्रा में उपस्थित होता है, वह *विलायक* कहलाता है। विलायक विलयन की भौतिक अवस्था निर्धारित करता है, जिसमें विलयन विद्यमान होता है। विलयन में विलायक के अतिरिक्त उपस्थित एक या अधिक अवयव **विलेय** कहलाते हैं। इस एकक में हम केवल **द्विअंगी विलयनों** (जिनमें दो अवयव हों) का अध्ययन करेंगे। यहाँ प्रत्येक अवयव ठोस, द्रव अथवा गैस अवस्था में हो सकता है। जिनका संक्षिप्त विवरण सारणी 2.1 में दिया गया है।

© NCERT not to be republished

सारणी 2.1– विलयनों के प्रकार

| विलयनों के प्रकार | विलेय | विलायक | सामान्य उदाहरण |
|---|---|---|---|
| *गैसीय विलयन* | गैस | गैस | ऑक्सीजन व नाइट्रोजन गैस का मिश्रण |
| | द्रव | गैस | क्लोरोफॉर्म को नाइट्रोजन गैस में मिश्रित किया जाए |
| | ठोस | गैस | कपूर का नाइट्रोजन गैस में विलयन |
| *द्रव विलयन* | गैस | द्रव | जल में घुली हुई ऑक्सीजन |
| | द्रव | द्रव | जल में घुली हुई एथेनॉल |
| | ठोस | द्रव | जल में घुला हुआ ग्लूकोस |
| *ठोस विलयन* | गैस | ठोस | हाइड्रोजन का पैलेडियम में विलयन |
| | द्रव | ठोस | पारे का सोडियम के साथ अमलगम |
| | ठोस | ठोस | ताँबे का सोने में विलयन |

## 2.2 विलयनों की सांद्रता को व्यक्त करना

किसी विलयन का संघटन उसकी सांद्रता से व्यक्त किया जा सकता है। सांद्रता को गुणात्मक रूप से या मात्रात्मक रूप से व्यक्त किया जा सकता है। उदाहरणार्थ, गुणात्मक रूप से हम कह सकते हैं कि विलयन तनु है (अर्थात् विलेय की अपेक्षाकृत बहुत कम मात्रा) अथवा यह सांद्र है (अर्थात् विलेय की अपेक्षाकृत बहुत अधिक मात्रा) परंतु वास्तविकता में इस तरह का वर्णन अत्यधिक भ्रम उत्पन्न करता है। अतः विलयनों का मात्रात्मक रूप में वर्णन करने की आवश्यकता होती है। विलयनों की सांद्रता का मात्रात्मक वर्णन हम कई प्रकार से कर सकते हैं।

**(i) द्रव्यमान प्रतिशत (w/w)**

विलयनों के अवयवों को द्रव्यमान प्रतिशत में निम्न प्रकार से परिभाषित किया जाता है–

$$\text{अवयव का द्रव्यमान \%} = \frac{\text{विलयन में उपस्थित अवयव का द्रव्यमान}}{\text{विलयन का कुल द्रव्यमान}} \times 100 \quad (2.1)$$

उदाहरणार्थ, यदि एक विलयन का वर्णन, जल में 10% ग्लूकोस का द्रव्यमान, के रूप में किया जाए तो इसका तात्पर्य यह है कि 10 g ग्लूकोस को 90 g जल में घोलने पर 100 g विलयन प्राप्त हुआ। द्रव्यमान प्रतिशत में व्यक्त सांद्रता का उपयोग सामान्य रासायनिक उद्योगों के अनुप्रयोगों में किया जाता है। उदाहरणार्थ व्यावसायिक ब्लीचिंग विलयन में सोडियम हाइपोक्लोराइट का जल में 3.62 द्रव्यमान प्रतिशत होता है।

**(ii) आयतन प्रतिशत (*V*/*V*)**

आयतन प्रतिशत को निम्न प्रकार से परिभाषित किया जाता है–

$$\text{अवयव का प्रतिशत आयतन} = \frac{\text{अवयव का आयतन}}{\text{विलयन का कुल आयतन}} \times 100 \quad (2.2)$$

उदाहरणार्थ; एथेनॉल का जल में 10% विलयन का तात्पर्य है कि 10 mL एथेनॉल को इतने जल में इतना घोलते हैं कि विलयन का कुल आयतन 100 mL हो जाए। द्रवीय विलयनों





© NCERT not to be republished

को सामान्यतः इस मात्रक में प्रदर्शित किया जाता है। उदाहरणार्थ, एथिलीन ग्लाइकॉल का 35% ($V/V$) विलयन वाहनों के इंजन को ठंडा करने के काम में आता है। इस सांद्रता पर हिमरोधी; जल के हिमांक को 255.4 K (–17.6 °C) तक कम कर देता है।

### (iii) द्रव्यमान-आयतन प्रतिशत (w/ V)

एक अन्य इकाई (मात्रक) जो औषधियों व फार्मेसी में सामान्यतः उपयोग में आती है। वह है 100 mL विलयन में घुले हुए विलेय का द्रव्यमान।

### (iv) पार्ट्स पर (प्रति) मिलियन (पी.पी.एम.)

जब विलेय की मात्रा अत्यंत सूक्ष्म हो तो सांद्रता को पार्ट्स पर मिलियन (ppm) में प्रदर्शित करना उपयुक्त रहता है–

$$\text{पार्ट्स पर (प्रति) मिलियन} = \frac{\text{अवयव के भागों की संख्या}}{\text{विलयन में उपस्थित सभी अवयवों के कुल भागों की संख्या}} \times 10^6 \quad (2.3)$$

प्रतिशत की भाँति ppm (पार्ट्स पर मिलियन) सांद्रता को भी द्रव्यमान – द्रव्यमान, आयतन – आयतन व द्रव्यमान – आयतन में प्रदर्शित किया जा सकता है। एक लीटर (1030 g) समुद्री जल में $6 \times 10^{-3}$ g ऑक्सीजन ($O_2$) घुली होती है। इतनी कम सांद्रता को 5.8 g प्रति $10^6$ g समुद्री जल (5.8 ppm) से भी व्यक्त किया जा सकता है। जल अथवा वायुमंडल में प्रदूषकों की सांद्रता को प्रायः $\mu g\, mL^{-1}$ अथवा ppm में प्रदर्शित किया जाता है।

### (v) मोल-अंश

$x$ को सामान्यतः मोल-अंश के संकेत के रूप में उपयोग करते हैं और $x$ के दाईं ओर नीचे लिखी हुई संख्या उसके अवयवों को प्रदर्शित करती है–

$$\text{अवयव का मोल-अंश} = \frac{\text{अवयव के मोलों की संख्या}}{\text{सभी अवयवों के कुल मोलों की संख्या}} \quad (2.4)$$

उदाहरणार्थ, एक द्विअंगी विलयन में यदि A व B अवयवों के मोल क्रमशः $n_A$ व $n_B$ हों तो A का मोल-अंश होगा–

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (2.5)$$

$i$ अवयवों वाले विलयन में –

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \ldots\ldots + n_i} = \frac{n_i}{n_t} \quad (2.6)$$

यह दर्शाया जा सकता है कि दिए गए विलयन में उपस्थित सभी अवयवों के मोल-अंशों का योग एक होता है अर्थात्–

$$x_1 + x_2 + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + x_i = 1 \quad (2.7)$$

मोल-अंश इकाई, विलयनों के भौतिक गुणों में संबंध दर्शाने में बहुत उपयोगी है जैसे विलयनों की सांद्रता का वाष्पदाब के साथ संबंध दर्शाने में तथा इसका उपयोग गैसीय मिश्रणों के लिए आवश्यक गणना की व्याख्या करने में भी है।





© NCERT not to be republished

**उदाहरण 2.1** एथिलीन ग्लाइकॉल ($C_2H_6O_2$) के मोल-अंश की गणना करो यदि विलयन में $C_2H_6O_2$ का 20% द्रव्यमान उपस्थित हो।

**हल** माना कि हमारे पास 100 g विलयन है। (हम विलयन की किसी भी मात्रा से प्रारंभ कर सकते हैं क्योंकि परिणाम समान ही होगा।) विलयन में 20 g एथिलीन ग्लाइकॉल व 80 g जल होगा।

$C_2H_6O_2$ का आण्विक द्रव्यमान = (12 × 2) + (1 × 6) + (16 × 2) = 62 g mol$^{-1}$

$$C_2H_6O_2 \text{ के mol} = \frac{20 \text{ g}}{62 \text{ g mol}^{-1}} = 0.322 \text{ mol}$$

$$\text{जल के mol} = \frac{80 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 4.444 \text{ mol}$$

$$x_{\text{ग्लाइकॉल}} = \frac{C_2H_6O_2 \text{ के mol}}{C_2H_6O_2 \text{ के mol} + H_2O \text{ के mol}} = \frac{0.322 \text{ mol}}{0.322 \text{ mol} + 4.444 \text{ mol}} = 0.068$$

इसी प्रकार,

$$x_{\text{जल}} = \frac{4.444 \text{ mol}}{0.322 \text{ mol} + 4.444 \text{ mol}} = 0.932$$

जल के मोल-अंश की गणना निम्नलिखित प्रकार से भी की जा सकती है।

1 – 0.068 = 0.932

**(vi) मोलरता**

एक लीटर (1 क्यूबिक डेसीमीटर) विलयन में घुले हुए विलेय के मोलों की संख्या को उस विलयन की मोलरता (M) कहते हैं।

$$\text{मोलरता} = \frac{\text{विलेय के मोल}}{\text{विलयन का लीटर में आयतन}} \qquad (2.8)$$

उदाहरणार्थ NaOH के 0.25 mol L$^{-1}$ (0.25 M) विलयन का तात्पर्य है कि NaOH के 0.25 मोल को 1 लीटर (एक क्यूबिक डेसीमीटर) विलयन में घोला गया है।

**उदाहरण 2.2** उस विलयन की मोलरता की गणना कीजिए, जिसमें 5 g NaOH, 450 mL विलयन में घुला हुआ है।

**हल**

$$\text{NaOH के मोल} = \frac{5 \text{ g}}{40 \text{ g mol}^{-1}} = 0.125 \text{ mol}$$

$$\text{विलयन का लीटर में आयतन} = \frac{450 \text{ mL}}{1000 \text{ mL L}^{-1}}$$

$$\text{समीकरण (2.8) का उपयोग करने पर मोलरता} = \frac{0.125 \text{ mol} \times 1000 \text{ mL L}^{-1}}{450 \text{ mL}}$$

$$= 0.278 \text{ M}$$

$$= 0.278 \text{ mol L}^{-1}$$

$$= 0.278 \text{ mol dm}^{-3}$$



© NCERT not to be republished

**(vii) मोललता**

किसी विलयन की मोललता (m) 1 kg विलायक में उपस्थित विलेय के मोलों की संख्या के रूप में परिभाषित की जाती है और इसे निम्न प्रकार से व्यक्त करते हैं–

$$\text{मोललता (m)} = \frac{\text{विलेय के मोल}}{\text{विलायक का किलोग्राम में द्रव्यमान}} \qquad (2.9)$$

उदाहरणार्थ, 1.00 mol $kg^{-1}$ (1.00 m) KCl का जलीय विलयन से तात्पर्य है कि 1 mol (74.5 g) KCl को 1 kg जल में घोला गया है। विलयनों की सांद्रता व्यक्त करने की प्रत्येक विधि के अपने-अपने गुण एवं दोष होते हैं।

द्रव्यमान प्रतिशत, ppm मोल-अंश तथा मोललता ताप पर निर्भर नहीं करते, जबकि मोलरता ताप पर निर्भर करती है। ऐसा इसलिए होता है कि आयतन ताप पर निर्भर करता है जबकि द्रव्यमान नहीं।

**उदाहरण 2.3** 2.5 g एथेनोइक अम्ल ($CH_3COOH$) के 75 g बेन्जीन में विलयन की मोललता की गणना करो।

**हल** $C_2H_4O_2$ का मोलर द्रव्यमान = (12 ×2) + (1 ×4) + (16 ×2) = 60 g $mol^{-1}$

$$C_2H_4O_2 \text{ के मोल} = \frac{2.5\ g}{60\ g\ mol^{-1}} = 0.0417\ mol$$

$$\text{बेन्जीन का kg में द्रव्यमान} = \frac{75\ g}{1000\ g\ kg^{-1}} = 75\times10^{-3}\ kg$$

$$C_2H_4O_2 \text{ की मोललता} = \frac{C_2H_4O_2 \text{ के mol}}{\text{बेन्जीन का kg में द्रव्यमान}}$$

$$= \frac{0.0417\ mol \times 1000\ g\ kg^{-1}}{75\ g} = 0.556\ mol\ kg^{-1}$$

**पाठ्यनिहित प्रश्न**

**2.1** यदि 22 g बेन्जीन में 22 g कार्बनटेट्राक्लोराइड घुली हो तो बेन्जीन एवं कार्बन टेट्राक्लोराइड के द्रव्यमान प्रतिशत की गणना कीजिए।

**2.2** एक विलयन में बेन्जीन का 30 द्रव्यमान % कार्बनटेट्राक्लोराइड में घुला हुआ हो तो बेन्जीन के मोल-अंश की गणना कीजिए।

**2.3** निम्नलिखित प्रत्येक विलयन की मोलरता की गणना कीजिए–

(क) 30 g, $Co(NO_3)_2.6H_2O$ 4.3 लीटर विलयन में घुला हुआ हो

(ख) 30 mL 0.5 M $H_2SO_4$ को 500 mL तनु करने पर।

**2.4** यूरिया ($NH_2CONH_2$) के 0.25 मोलर, 2.5 kg जलीय विलयन को बनने के लिए आवश्यक यूरिया के द्रव्यमान की गणना कीजिए।

**2.5** 20% (*w*/*w*) जलीय KI का घनत्व 1.202 g $mL^{-1}$ हो तो KI विलयन की (क) मोललता, (ख) मोलरता, (ग) मोल-अंश की गणना कीजिए।

© NCERT not to be republished

## 2.3 विलेयता

किसी अवयव की विलेयता एक निश्चित ताप पर विलायक की निश्चित मात्रा में घुली हुई उस पदार्थ की अधिकतम मात्रा होती है। यह विलेय एवं विलायक की प्रकृति तथा ताप एवं दाब पर निर्भर करती है। आइए हम इन कारकों के प्रभाव का अध्ययन ठोस अथवा गैस की द्रवों में विलेयता पर करें।

### 2.3.1 ठोसों की द्रवों में विलेयता

प्रत्येक ठोस दिए गए द्रव में नहीं घुलता जैसे सोडियम क्लोराइड व शर्करा जल में आसानी से घुल जाते हैं, जबकि नैफ़्थैलीन और ऐन्थ्रासीन नहीं घुलते। दूसरी ओर नैफ़्थैलीन व ऐन्थ्रासीन बेन्ज़ीन में आसानी से घुल जाते हैं, जबकि सोडियम क्लोराइड व शर्करा नहीं घुलते। यह देखा गया है कि ध्रुवीय विलेय, ध्रुवीय विलायकों में घुलते हैं जबकि अध्रुवीय विलेय अध्रुवीय विलायकों में। सामान्यत: एक विलेय विलायक में घुल जाता है, यदि दोनों में अंतराआण्विक अन्योन्यक्रियाएं समान हों। हम कह सकते हैं कि **“समान-समान को घोलता है” ("like dissolves like")**

जब एक ठोस विलेय, द्रव विलायक में डाला जाता है तो यह उसमें घुलने लगता है। यह प्रक्रिया **विलीनीकरण** (घुलना) कहलाती है। इससे विलयन में विलेय की सांद्रता बढ़ने लगती है। इसी समय विलयन में से कुछ विलेय के कण ठोस विलेय के कणों के साथ संघट्ट कर विलयन से अलग हो जाते हैं। यह प्रक्रिया **क्रिस्टलीकरण** कहलाती है। एक ऐसी स्थिति आती है, जब दोनों प्रक्रियाओं की गति समान हो जाती है। इस परिस्थिति में विलयन में जाने वाले विलेय कणों की संख्या विलयन से पृथक्कारी विलेय के कणों की संख्या के बराबर होगी और गतिक साम्य की प्रावस्था पहुँच जाएगी। इस स्थिति में दिए गए ताप व दाब पर विलयन में उपस्थित विलेय की सांद्रता स्थिर रहेगी।

विलेय + विलायक      विलयन (2.10)

जब गैस को द्रवीय विलायकों में घोला जाता है तब भी ऐसा ही होता है। इस प्रकार का विलयन जिसमें दिए गए ताप एवं दाब पर और अधिक विलेय नहीं घोला जा सके, **संतृप्त विलयन** कहलाता है, एवं वह विलयन जिसमें उसी ताप पर और अधिक विलेय घोला जा सके, **असंतृप्त विलयन** कहलाता है। वह विलयन जो कि बिना घुले विलेय के साथ गतिक साम्य में होता है; संतृप्त विलयन कहलाता है एवं इसमें विलायक की दी गई मात्रा में घुली हुई, विलेय की अधिकतम मात्रा होती है। ऐसे विलयनों में विलेय की सांद्रता उसकी विलेयता कहलाती है।

पहले हम देख चुके हैं कि एक पदार्थ में दूसरे की विलेयता पदार्थों की प्रकृति पर निर्भर करती है। इसके अतिरिक्त दो अन्य कारक, ताप एवं दाब भी इस प्रक्रिया को नियंत्रित करते हैं।

**ताप का प्रभाव**

ठोसों की द्रवों में विलेयता पर ताप परिवर्तन का महत्वपूर्ण प्रभाव पड़ता है। समीकरण (2.10) द्वारा प्रदर्शित साम्य का अध्ययन करें, गतिक साम्य होने के कारण इसे **ले-शातैलिये** नियम का पालन करना चाहिए। सामान्यत: यदि *निकट संतृप्तता प्राप्त* विलयन में घुलने की प्रक्रिया उष्माशोषी ($\Delta_{\text{विलयन}}H > 0$) हो तो ताप के बढ़ने पर विलेयता बढ़नी चाहिए और यदि यह उष्माक्षेपी ($\Delta_{\text{विलयन}}H < 0$) हो तो विलेयता कम होनी चाहिए। ऐसा प्रयोगात्मक रूप से भी देखा गया है।

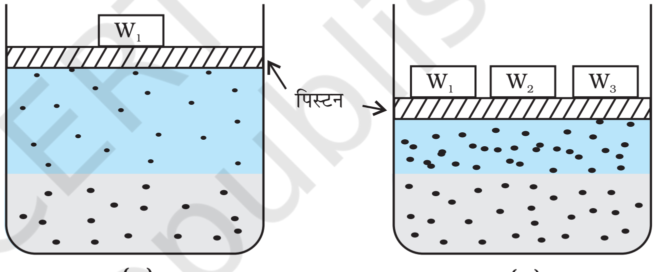
© NCERT not to be republished

**दाब का प्रभाव**

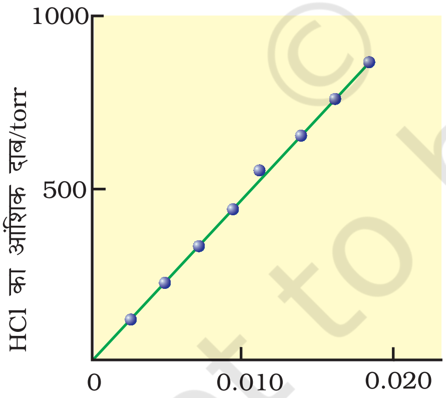
ठोसों की द्रवों में विलेयता पर दाब का कोई सार्थक प्रभाव नहीं होता। ऐसा इसलिए होता है; क्योंकि ठोस एवं द्रव अत्यधिक असंपीड्य होते हैं एवं दाब परिवर्तन से सामान्यत: अप्रभावित रहते हैं।

## 2.3.2 गैसों की द्रवों में विलेयता

बहुत सी गैसें जल में घुल जाती हैं। ऑक्सीजन जल में बहुत कम मात्रा में घुलती है। ऑक्सीजन की यह घुली हुई मात्रा जलीय जीवन को जीवित रखती है। दूसरी ओर हाइड्रोजन क्लोराइड गैस (HCl) जल में अत्यधिक घुलनशील होती है। गैसों की द्रवों में विलेयता ताप एवं दाब द्वारा बहुत अधिक प्रभावित होती है। दाब बढ़ने पर गैसों की विलेयता बढ़ती जाती है। चित्र 2.1 (क) में दर्शाये गए गैसों के विलयन के एक निकाय का $p$ दाब एवं $T$ ताप पर अध्ययन करते हैं जिसका निचला भाग विलयन है एवं ऊपरी भाग गैसीय है। मान लें कि यह निकाय गतिक साम्य अवस्था में है; अर्थात् इन परिस्थितियों में गैसीय कणों के विलयन में जाने व उसमें से निकलने की गति समान है। अब गैस के कुछ आयतन को संपीडित कर विलयन पर दाब बढ़ाते हैं (चित्र 2.1 ख)। इससे विलयन के ऊपर उपस्थित गैसीय कणों की संख्या प्रति इकाई आयतन में बढ़ जाएगी तथा गैसीय कणों की, विलयन की सतह में प्रवेश करने के लिए, उससे टकराने की दर भी बढ़ जाएगी। इससे गैस की विलेयता तब तक बढ़ेगी जब तक कि एक नया साम्य स्थापित न हो जाए। अत: विलयन पर दाब बढ़ने से गैस की विलेयता बढ़ती है।




*चित्र 2.1— गैस की विलेयता पर दाब का प्रभाव। विलेय गैस की सांद्रता विलयन के ऊपर उपस्थित गैस पर लगाए गए दाब के समानुपाती होती है।*




*चित्र 2.2— HCl गैस की साइक्लोहेक्सेन में 293 K पर विलेयता के प्रायोगिक परिणाम। रेखा का ढाल हेनरी स्थिरांक $K_H$ को व्यक्त करता है।*

सर्वप्रथम गैस की विलायक में विलेयता तथा दाब के मध्य मात्रात्मक संबंध हेनरी ने दिया, जिसे **हेनरी नियम** कहते हैं। **इसके अनुसार स्थिर ताप पर किसी गैस की द्रव में विलेयता द्रव अथवा विलयन की सतह पर पड़ने वाले गैस के आंशिक दाब के समानुपाती होती है।** डाल्टन, जो हेनरी के समकालीन था, ने भी स्वतंत्र रूप से निष्कर्ष निकाला कि किसी द्रवीय विलयन में गैस की विलेयता गैस के आंशिक दाब पर निर्भर करती है। यदि हम विलयन में गैस के मोल-अंश को उसकी विलेयता का माप मानें तो यह कहा जा सकता है कि **किसी विलयन में गैस का मोल-अंश उस विलयन के ऊपर उपस्थित गैस के आंशिक दाब के समानुपाती होता है।** सामान्य रूप से हेनरी नियम के अनुसार **"किसी गैस का वाष्प अवस्था में आंशिक दाब ($p$), उस विलयन में गैस के मोल-अंश ($x$) के समानुपाती होता है"** अथवा

$$p = K_H x \qquad (2.11)$$

यहाँ $K_H$ हेनरी स्थिरांक है। यदि हम गैस के आंशिक दाब एवं विलयन में गैस के मोल-अंश के मध्य आलेख खींचें तो हमें चित्र 2.2 में दर्शाया गया आलेख प्राप्त होगा।



2022-23

समान ताप पर विभिन्न गैसों के लिए $K_H$ का मान भिन्न-भिन्न होता है (सारणी 2.2)। इससे निष्कर्ष निकलता है कि $K_H$ का मान गैस की प्रकृति पर निर्भर करता है।

समीकरण 2.11 से स्पष्ट है कि दिए गए दाब पर $K_H$ का मान जितना अधिक होगा, द्रव में गैस की विलेयता उतनी ही कम होगी। सारणी 2.2 से देखा जा सकता है कि $N_2$ एवं $O_2$ दोनों के लिए ताप बढ़ने पर $K_H$ का मान बढ़ता है, जिसका अर्थ है कि ताप बढ़ने पर इन गैसों की विलेयता घटती है। यही कारण है कि जलीय स्पीशीज़ के लिए गर्म जल की तुलना में ठंडे जल में रहना अधिक आरामदायक होता है।

**सारणी 2.2– जल में कुछ गैसों के लिए हेनरी स्थिरांक ( $K_H$ ) का मान**

| गैस | ताप/K | $K_H$ / kbar | गैस | ताप/K | $K_H$ / kbar |
|---|---|---|---|---|---|
| He | 293 | 144.97 | आर्गन | 298 | 40.3 |
| $H_2$ | 293 | 69.16 | $CO_2$ | 298 | 1.67 |
| $N_2$ | 293 | 76.48 | फार्मेल्डीहाइड | 298 | $1.83\times10^{-5}$ |
| $N_2$ | 303 | 88.84 | मेथेन | 298 | 0.413 |
| $O_2$ | 293 | 34.86 | वाइनिल क्लोराइड | 298 | 0.611 |
| $O_2$ | 303 | 46.82 | | | |

**उदाहरण 2.4** यदि $N_2$ गैस को 293 K पर जल में से प्रवाहित किया जाए तो एक लीटर जल में कितने मिलीमोल $N_2$ गैस विलेय होगी? $N_2$ का आंशिक दाब 0.987 bar है तथा 293 K पर $N_2$ के लिए $K_H$ का मान 76.48 kbar है।

**हल** किसी गैस की विलेयता जलीय विलयन में उसके मोल-अंश से संबंधित होती है। विलयन में गैस के मोल-अंश की गणना हेनरी नियम से की जा सकती है। अतैव–

$$x\,(\text{नाइट्रोजन}) = \frac{p\,(\text{नाइट्रोजन})}{K_H} = \frac{0.987\ \text{bar}}{76{,}480\ \text{bar}} = 1.29\times10^{-5}$$

एक लीटर जल में उसके 55.5 मोल होते हैं माना कि विलयन में $N_2$ के मोलों की संख्या $n$ है।

$$x\,(\text{नाइट्रोजन}) = \frac{n\ \text{mol}}{n\ \text{mol}+55.5\ \text{mol}} = \frac{n}{55.5} = 1.29\times10^{-5}$$

(चूँकि भिन्न के हर में 55.5 की तुलना में $n$ का मान बहुत कम है अत: इसे छोड़ दिया गया है।)

इस प्रकार–

$$n = 1.29\times10^{-5}\times55.5\ \text{mol}$$
$$= 7.16\times10^{-4}\ \text{mol}$$
$$= \frac{7.16\times10^{-4}\ \text{mol}\times1000\ \text{m mol}}{1\ \text{mol}}$$
$$= 0.716\ \text{m mol}$$

© NCERT not to be republished

हेनरी नियम के उद्योगों में अनेक अनुप्रयोग हैं एवं यह कुछ जैविक घटनाओं को समझाता है। इनमें से कुछ ध्यान आकर्षित करने वाली इस प्रकार हैं —

- सोडा-जल एवं शीतल पेयों में $CO_2$ की विलेयता बढ़ाने के लिए बोतल को अधिक दाब पर बंद किया जाता है।
- गहरे समुद्र में श्वास लेते हुए गोताखोरों को अधिक दाब पर गैसों की अधिक घुलनशीलता का सामना करना पड़ सकता है। अधिक बाहरी दाब के कारण श्वास के साथ ली गई वायुमंडलीय गैसों की विलेयता रुधिर में अधिक हो जाती है। जब गोताखोर सतह की ओर आते हैं, बाहरी दाब धीरे-धीरे कम होने लगता है। इसके कारण घुली हुई गैसें बाहर निकलती हैं, इससे रुधिर में नाइट्रोजन के बुलबुले बन जाते हैं। यह केशिकाओं में अवरोध उत्पन्न कर देता है और एक चिकत्सीय अवस्था उत्पन्न कर देता है जिसे बेंड्स (Bends) कहते हैं, यह अत्यधिक पीड़ादायक एवं जानलेवा होता है। बेंड्स से तथा नाइट्रोजन की रूधिर में अधिक मात्रा के ज़हरीले प्रभाव से बचने के लिए, गोताखोरों द्वारा श्वास लेने के लिए उपयोग किए जाने वाले टैंकों में, हीलियम मिलाकर तनु की गई वायु को भरा जाता है (11.7% हीलियम, 56.2% नाइट्रोजन तथा 32.1% ऑक्सीजन)।
- अधिक ऊँचाई वाली जगहों पर ऑक्सीजन का आंशिक दाब सतही स्थानों से कम होता है अत: इन जगहों पर रहने वाले लोगों एवं आरोहकों के रुधिर और ऊतकों में ऑक्सीजन की सांद्रता निम्न हो जाती है। इसके कारण आरोहक कमज़ोर हो जाते हैं और स्पष्टतया सोच नहीं पाते। इन लक्षणों को *ऐनॉक्सिया* कहते हैं।

**ताप का प्रभाव**

ताप के बढ़ने पर किसी गैस की द्रवों में विलेयता घटती है। घोले जाने पर गैस के अणु द्रव प्रावस्था में विलीन होकर उसमें उपस्थित होते हैं अत: विलीनीकरण के प्रक्रम को संघनन के समकक्ष समझा जा सकता है तथा इस प्रक्रम में ऊर्जा उत्सर्जित होती है। हम पिछले खंड में पढ़ चुके हैं कि विलीनीकरण की प्रक्रिया एक गतिक साम्य की अवस्था में होती है अत: इसे ले-शातैलिये नियम का पालन करना चाहिए। चूँकि घुलनशीलता एक उष्माक्षेपी प्रक्रिया है; अत: ताप बढ़ने पर विलेयता घटनी चाहिए।

**पाठ्यनिहित प्रश्न**

**2.6** सड़े हुए अंडे जैसी गंध वाली विषैली गैस $H_2S$ गुणात्मक विश्लेषण में उपयोग की जाती है। यदि $H_2S$ गैस की जल में STP पर विलेयता 0.195 M हो तो हेनरी स्थिरांक की गणना कीजिए।

**2.7** 298 K पर $CO_2$ गैस की जल में विलेयता के लिए हेनरी स्थिरांक का मान $1.67 \times 10^8$ Pa है। 500 mL सोडा जल 2.5 atm दाब पर बंद किया गया। 298 K ताप पर घुली हुई $CO_2$ की मात्रा की गणना कीजिए।

## 2.4 द्रवीय विलयनों का वाष्प दाब

जब विलायक कोई द्रव होता है तो द्रवीय विलयन बनते हैं। विलेय एक गैस, द्रव या ठोस हो सकता है। गैसों के द्रवों में विलयनों का अध्ययन हम पहले ही खंड 2.3.2 में कर चुके हैं। अब हम द्रवों और ठोसों के द्रवों में विलयनों का अध्ययन करेंगे। इस प्रकार के विलयनों में एक या अधिक अवयव वाष्पशील हो सकते हैं। सामान्यत: द्रवीय विलायक वाष्पशील होते हैं। विलेय वाष्पशील हो भी सकते हैं अथवा नहीं भी। हम यहाँ केवल द्विअंगी विलयनों के गुणों का अध्ययन करेंगे, अर्थात् वे विलयन जिनमें दो अवयव होते हैं यानि कि (1) द्रवों का द्रवों में विलयन तथा (2) ठोसों का द्रवों में विलयन।





© NCERT not to be republished

### 2.4.1 द्रव-द्रव विलयनों का वाष्प दाब

आइए, हम दो वाष्पशील द्रवों के द्विअंगी विलयन का अध्ययन करें और इसके दोनों अवयवों को 1 व 2 से अंकित करें। एक बंद पात्र में लेने पर दोनों अवयव वाष्पीकृत होंगे तथा अंततः वाष्प प्रावस्था एवं द्रव प्रावस्था के मध्य एक साम्य स्थापित हो जाएगा। मान लीजिए इस अवस्था में कुल दाब $p_{कुल}$ तथा अवयव 1 एवं 2 के आंशिक वाष्प दाब क्रमशः $p_1$ एवं $p_2$ हैं। यह आंशिक वाष्प दाब, अवयव 1 एवं 2 के मोल-अंश, क्रमशः $x_1$ व $x_2$ से संबंधित हैं।

फ्रेंच रसायनज्ञ फ्रेंसियस मार्टे राउल्ट (1886) ने इनके बीच एक मात्रात्मक संबंध दिया। यह संबंध **राउल्ट नियम** के नाम से जाना जाता है। इसके अनुसार **वाष्पशील द्रवों के विलयन में प्रत्येक अवयव का आंशिक दाब विलयन में उसके मोल-अंश के समानुपाती होता है।** अतः अवयव 1 के लिए–

$$p_1 \propto x_1$$

और $$p_1 = p_1^0 \; x_1 \qquad (2.12)$$

जहाँ $p_1^0$ शुद्ध घटक 1 का समान ताप पर वाष्प दाब है

इसी प्रकार अवयव 2 के लिए–

$$p_2 = p_2^0 \; x_2 \qquad (2.13)$$

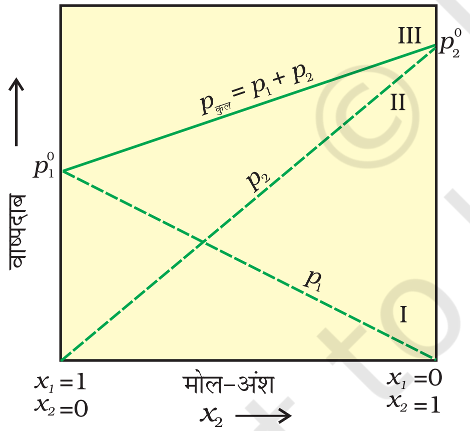
जहाँ $p_2^0$ शुद्ध घटक 2 के वाष्प दाब को प्रदर्शित करता है।

**डाल्टन के आंशिक दाब के नियमानुसार** पात्र में विलयन अवस्था का कुल दाब ($p_{कुल}$) विलयनों के अवयवों के आंशिक दाब के जोड़ के बराबर होता है इसलिए–

$$p_{कुल} = p_1 + p_2 \qquad (2.14)$$

$p_1$ व $p_2$ के मान रखने पर हम पाते हैं कि–

$$p_{कुल} = x_1 \, p_1^0 + x_2 \, p_2^0$$
$$= (1 - x_2) \, p_1^0 + x_2 \, p_2^0 \qquad (2.15)$$
$$= p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0) \, x_2 \qquad (2.16)$$




*चित्र 2.3— स्थिर ताप पर आदर्श विलयन के वाष्प दाब एवं मोल-अंश का आलेख असतत रेखाएँ I एवं II घटकों के आंशिक दाब को व्यक्त करती हैं (आलेख से देखा जा सकता है कि $p_1$ तथा $p_2$ क्रमशः $x_1$ एवं $x_2$ के समानुपाती हैं) चित्र में अंकित रेखा III कुल वाष्प दाब दर्शाती है।*

समीकरण 2.16 से निम्नलिखित परिणाम निकाले जा सकते हैं।

(i) किसी विलयन के कुल वाष्प दाब को उसके किसी अवयव के मोल-अंश से संबंधित किया जा सकता है।

(ii) किसी विलयन का कुल वाष्प दाब अवयव 2 के मोल-अंश के साथ रेखीय रूप से परिवर्तित होता है।

(iii) शुद्ध अवयव 1 व 2 के वाष्प दाब पर निर्भर रहते हुए विलयन का कुल वाष्प दाब अवयव 1 के मोल-अंश के बढ़ने से कम या ज़्यादा होता है।

किसी विलयन के लिए $p_1$ अथवा $p_2$ का $x_1$ तथा $x_2$ के विरुद्ध आलेख चित्र 2.3 की तरह रेखीय आलेख होता है। जब $x_1$ व $x_2$ का मान 1 होता है तो ये रेखाएँ (I व II) क्रमशः बिंदु $p_1^0$ व $p_2^0$ से होकर गुज़रती हैं। इसी प्रकार से $p_{कुल}$ का $x_2$ के विरुद्ध आलेख (लाइन III) भी रेखीय होता है (चित्र 2.3)। $p_{कुल}$ का न्यूनतम मान $p_1^0$ तथा अधिकतम मान $p_2^0$ है। यहाँ घटक 1 घटक 2 की तुलना में कम वाष्पशील है अर्थात् $p_1^0 < p_2^0$।

विलयन के साथ साम्य में वाष्प प्रावस्था के संघटन का निर्धारण अवयवों के आंशिक दाब से निर्धारित किया जा सकता है। यदि $y_1$ एवं $y_2$ क्रमशः अवयव 1 व 2 के वाष्पीय अवस्था में मोल-अंश हों तब डाल्टन के आंशिक दाब के नियम का उपयोग करने पर–

$$p_1 = y_1 p_{कुल} \qquad (2.17)$$

$$p_2 = y_2 p_{कुल} \qquad (2.18)$$

सामान्यतः: $$p_i = y_i p_{कुल} \qquad (2.19)$$

**उदाहरण 2.5** 298 K पर क्लोरोफार्म ($CHCl_3$) एवं डाइक्लोरोमेथेन ($CH_2Cl_2$) के वाष्प दाब क्रमशः 200 mm Hg व 415 mm Hg हैं।

(i) 25.5 g $CHCl_3$ व 40 g $CH_2Cl_2$ को मिलाकर बनाए गए विलयन के वाष्प दाब की गणना 298 K पर कीजिए।

(ii) वाष्पीय प्रावस्था के प्रत्येक अवयव के मोल-अंश की गणना कीजिए?

**हल** (i) $CH_2Cl_2$ का मोलर द्रव्यमान = $(12 \times 1) + (1 \times 2) + (2 \times 35.5) = 85\ g\ mol^{-1}$

$CHCl_3$ का मोलर द्रव्यमान = $(12 \times 1) + (1 \times 1) + (3 \times 35.5) = 119.5\ g\ mol^{-1}$

$$CH_2Cl_2 \text{ के मोल} = \frac{40\ g}{85\ g\ mol^{-1}} = 0.47\ mol$$

$$CHCl_3 \text{ के मोल} = \frac{25.5\ g}{119.5\ g\ mol^{-1}} = 0.213\ mol$$

$$\text{कुल मोल} = 0.47 + 0.213 = 0.683\ mol$$

$$x_{CH_2Cl_2} = \frac{0.47\ mol}{0.683\ mol} = 0.688\ ; \quad x_{CHCl_3} = 1.00 - 0.688 = 0.312$$

समीकरण 2.16 से–

$$p_{कुल} = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0)\, x_2 = 200 + (415 - 200) \times 0.688$$

$$= 200 + 147.9 = 347.9\ mm\ Hg$$

(ii) समीकरण 2.19, $y_i = p_i / p_{कुल}$ का उपयोग करने पर हम गैस प्रावस्था में अवयवों के मोल-अंश की गणना कर सकते हैं।

$$p_{CH_2Cl_2} = 0.688 \times 415\ mm\ Hg = 285.5\ mm\ Hg$$

$$p_{CHCl_3} = 0.312 \times 200\ mm\ Hg = 62.4\ mm\ Hg$$

$$y_{CH_2Cl_2} = 285.5\ mm\ Hg / 347.9\ mm\ Hg = 0.82$$

$$y_{CHCl_3} = 62.4\ mm\ Hg / 347.9\ mm\ Hg = 0.18$$

**नोट** – चूँकि $CHCl_3$ की तुलना में $CH_2Cl_2$ ज़्यादा वाष्पशील घटक है ($p^0_{CH_2Cl_2} = 415$ mm Hg और $p^0_{CHCl_3} = 200$ mm Hg) और वाष्पीय प्रावस्था में अधिक $CH_2Cl_2$ है (= 0.82 तथा $y_{CHCl_3} = 0.18$), अतः इससे यह निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि **"साम्यावस्था में वाष्प प्रावस्था हमेशा उस अवयव की धनी होती है जो अधिक वाष्पशील होता है।"**

© NCERT not to be republished

### 2.4.2 राउल्ट का नियम; हेनरी के नियम की एक विशेष स्थिति

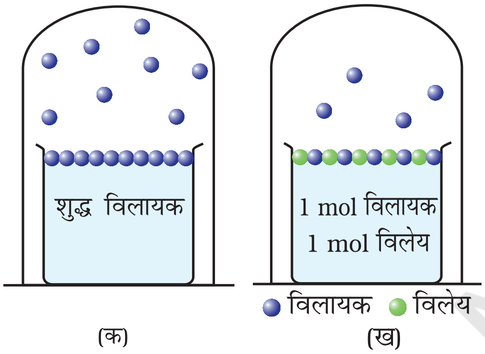
राउल्ट के नियम के अनुसार किसी विलयन में उसके वाष्पशील घटक का वाष्प दाब $p_i = x_i\ p_i^0$ द्वारा व्यक्त किया जाता है। किसी द्रव में गैस के विलयन के प्रकरण में गैसीय घटक इतना वाष्पशील है कि वह गैस रूप में ही रहता है तथा हम जानते हैं कि उसकी घुलनशीलता हेनरी के नियम से निर्धारित होती है जिसके अनुसार–

$$p = K_H\, x$$

यदि हम राउल्ट के नियम व हेनरी के नियम की तुलना करें तो देखा जा सकता है कि वाष्पशील घटक अथवा गैस का आंशिक दाब विलयन में उसके मोल-अंश के समानुपाती होता है केवल समानुपातिक स्थिरांक $K_H$ एवं $p_i^0$ में भिन्नता होती है। इस प्रकार राउल्ट का नियम, हेनरी के नियम की एक विशेष स्थिति है जिसमें $K_H$ का मान $p_i^0$ के मान के बराबर हो जाता है।

### 2.4.3 ठोस पदार्थों का द्रवों में विलयन एवं उनका वाष्पदाब

विलयनों का एक अलग महत्त्वपूर्ण वर्ग द्रवों में घुले हुए ठोस पदार्थों का है। उदाहरणार्थ, सोडियम क्लोराइड, ग्लूकोस, यूरिया एवं शर्करा का जल में विलयन और आयोडीन, गंधक जैसे ठोसों का कार्बन डाइ सल्फाइड में विलयन। इन विलयनों के कुछ भौतिक गुण शुद्ध विलायकों से बहुत अलग होते हैं, उदाहरण है— वाष्प दाब। हम कक्षा XI के एकक 5 में पढ़ चुके हैं कि किसी दिए गए ताप पर द्रव वाष्पित होता है तथा साम्यावस्था पर द्रव की वाष्प का, द्रव प्रावस्था पर डाला गया दाब उस द्रव का वाष्प दाब कहलाता है (चित्र 2.4 क)। शुद्ध द्रवों की सारी सतह द्रव के अणुओं द्वारा घिरी रहती है। यदि किसी विलायक में एक अवाष्पशील विलेय डालकर विलयन बनाया जाए तो इस विलयन का वाष्प दाब केवल विलायक के वाष्पदाब के कारण होता है (चित्र 2.4 ख)। दिए गए ताप पर विलयन का यह वाष्प दाब शुद्ध विलायक के वाष्पदाब से कम होता है। विलयन की सतह पर विलेय व विलायक दोनों के अणु उपस्थित रहते हैं। अतः सतह का विलायक के अणुओं से घिरा भाग कम रह जाता है। इसके कारण सतह छोड़कर जाने वाले विलायक अणुओं की संख्या भी तदनुसार घट जाती है, अतः विलायक का वाष्प दाब भी कम हो जाता है।




*चित्र 2.4— विलायक में विलेय की उपस्थिति के फलस्वरूप विलायक के वाष्प दाब में कमी*

*(क) विलायक के अणुओं का उसकी सतह से वाष्पन,*

*(ख) विलयन में विलेय के कण को  से दर्शाया गया है यह भी सतह का कुछ भाग घेरते हैं।*

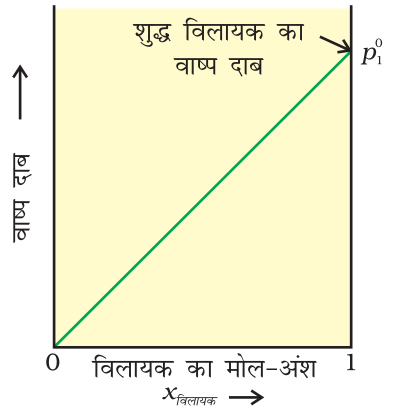
विलायक के वाष्प दाब में कमी विलयन में उपस्थित अवाष्पशील विलेय की मात्रा पर निर्भर करती है उसकी प्रकृति पर नहीं, उदाहरणार्थ, 1 kg जल में 1.0 मोल सुक्रोस मिलाने पर जल के वाष्प दाब में कमी लगभग वही होती है जो कि 1.0 मोल यूरिया को जल की उसी मात्रा में उसी ताप पर मिलाने से होती है। राउल्ट नियम को सामान्यतः इस प्रकार व्यक्त किया जाता है **"किसी विलयन के प्रत्येक वाष्पशील अवयव का आंशिक वाष्प दाब इसके मोल-अंश के समानुपाती होता है।"** अब हम द्विअंगी विलयन में विलायक को 1 व विलेय को 2 से व्यक्त करते हैं। जब विलेय अवाष्पशील होता है तो केवल विलायक अणु ही वाष्प अवस्था में होते हैं और वाष्प दाब का कारण होते हैं। यदि $p_1$ विलायक का वाष्प दाब व $x_1$ इसका मोल-अंश हो, एवं $p_1^0$ इसकी शुद्ध अवस्था का वाष्पदाब हो, तो राउल्ट के नियमानुसार–

$$p_1 \propto x_1$$

और $$p_1 = x_1\ p_1^0 \qquad (2.20)$$

© NCERT not to be republished

समानुपाती स्थिरांक शुद्ध विलायक के वाष्प दाब $p_1^0$ के बराबर होता है, विलायक के वाष्प दाब व मोल-अंश प्रभाज के मध्य खींचा गया आलेख रेखीय होता है (चित्र 2.5)।




*चित्र 2.5— यदि कोई विलयन सभी सांद्रणों के लिए राउल्ट के नियम का पालन करता है तो उसका वाष्प दाब एक सरल रेखा में शून्य से शुद्ध विलायक के वाष्प दाब तक बढ़ता जाता है।*

## 2.5 आदर्श एवं अनादर्श विलयन

द्रव-द्रव विलयनों को राउल्ट के नियम के आधार पर आदर्श एवं अनादर्श विलयनों में वर्गीकृत किया जा सकता है।

### 2.5.1 आदर्श विलयन

ऐसे विलयन जो सभी सांद्रताओं पर राउल्ट के नियम का पालन करते हैं, **आदर्श विलयन** कहलाते हैं। आदर्श विलयन के दो अन्य मुख्य गुण भी होते हैं। मिश्रण बनाने के लिए शुद्ध अवयवों को मिश्रित करने पर मिश्रण बनाने का ऐंथैल्पी परिवर्तन तथा आयतन परिवर्तन शून्य होता है। अर्थात्

$$\Delta_{मिश्रण}H = 0, \qquad \Delta_{मिश्रण}V = 0 \qquad (2.21)$$

इसका तात्पर्य यह है कि अवयवों को मिश्रित करने पर उष्मा का उत्सर्जन अथवा अवशोषण नहीं होता। इसके अतिरिक्त विलयन का आयतन भी दोनों अवयवों के आयतन के योग के बराबर होता है। आण्विक स्तर पर विलयनों के आदर्श व्यवहार को अवयव A व B के अध्ययन द्वारा समझा जा सकता है। शुद्ध अवयवों में अंतराआण्विक आकर्षण अन्योन्यक्रियाएं A-A और B-B प्रकार की होती हैं। जबकि द्विअंगी विलयनों में इन दोनों अन्योन्यक्रियाओं के अतिरिक्त A-B प्रकार की अन्योन्यक्रियाएँ भी उपस्थित होंगी। यदि A-A व B-B के बीच अंतराआण्विक आकर्षण बल A-B के समान हों तो यह आदर्श विलयन बनाता है।

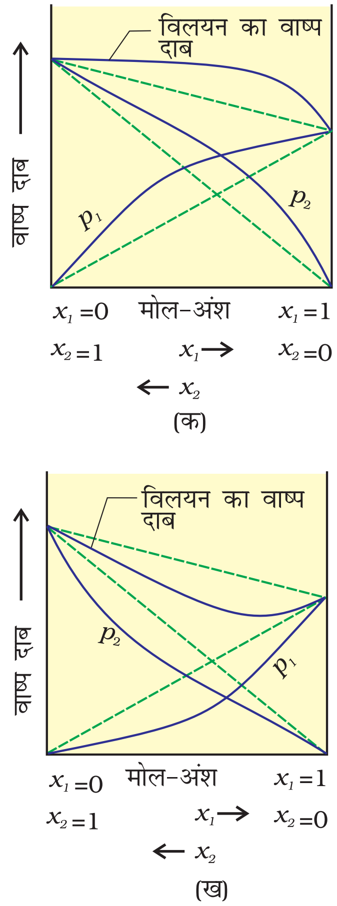
एक पूर्णरूपेण आदर्श विलयन की संभावना बहुत कम होती है, लेकिन कुछ विलयन व्यवहार में लगभग आदर्श होते हैं। n-हेक्सेन और n-हेप्टेन, ब्रोमोएथेन और क्लोरोएथेन तथा बेन्जीन और टॉलूईन आदि के विलयन इस वर्ग में आते हैं।

### 2.5.2 अनादर्श विलयन

जब कोई विलयन सभी सांद्रताओं पर राउल्ट के नियम का पालन नहीं करता तो वह **अनादर्श विलयन** कहलाता है। इस प्रकार के विलयनों का वाष्पदाब राउल्ट के नियम द्वारा प्रागुक्त (predict) किए गए वाष्प दाब से या तो अधिक होता है या कम (समीकरण 2.16)। यदि यह अधिक होता है तो यह विलयन राउल्ट नियम से **धनात्मक विचलन** प्रदर्शित करता है और यदि यह कम होता है तो यह **ऋणात्मक विचलन** प्रदर्शित करता है। ऐसे विलयनों के वाष्प दाब का मोल-अंश के सापेक्ष आलेख, चित्र 2.6 में दिखाया गया है।



© NCERT not to be republished

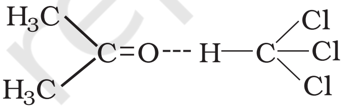



***चित्र 2.6***— *द्विघटकीय निकाय का वाष्प दाब उनके संघटन के कारक के रूप में (क) राउल्ट के नियम से धनात्मक विचलन दर्शाने वाला विलयन (ख) राउल्ट के नियम से ऋणात्मक विचलन दर्शाने वाला विलयन*

इन विचलनों का कारण आण्विक स्तर पर अन्योन्यक्रियाओं की प्रकृति में स्थित है। राउल्ट नियम से धनात्मक विचलन की स्थिति में, A-B अन्योन्यक्रियाएं A-A अथवा B-B के बीच अन्योन्यक्रियाओं की तुलना में कमज़ोर होती हैं अर्थात् इस स्थिति में विलेय-विलायक अणुओं के मध्य अंतराआण्विक आकर्षण बल विलेय-विलेय और विलायक-विलायक अणुओं की तुलना में कमज़ोर होते हैं। इसका मतलब इस प्रकार के विलयनों में से A अथवा B के अणु शुद्ध अवयव कि तुलना में अधिक आसानी से पलायन कर सकते हैं। इसके परिणाम स्वरूप वाष्प दाब में वृद्धि होती है जिससे धनात्मक विचलन होता है। एथेनॉल व ऐसीटोन का मिश्रण इसी प्रकार का व्यवहार दर्शाता है। शुद्ध एथेनॉल में अणुओं के मध्य हाइड्रोजन बंध होते हैं। इसमें ऐसीटोन मिलाने पर इसके अणु आतिथेय अणुओं के बीच आ जाते हैं, जिसके कारण आतिथेय अणुओं के बीच पहले से उपस्थित हाइड्रोजन बंध टूट जाते हैं। इससे अंतराआण्विक बल कमज़ोर हो जाने के कारण मिश्रण राउल्ट के नियम से धनात्मक विचलन (चित्र 2.6 क) दर्शाता है।

कार्बन डाइसल्फाइड को ऐसीटोन में मिलाने पर बने विलयन में विलेय-विलायक अणुओं के मध्य द्विध्रुवीय अन्योन्यक्रियाएं विलेय-विलेय और विलायक-विलायक अणुओं के मध्य अन्योन्यक्रियाओं से कमज़ोर होती हैं। यह विलयन भी धनात्मक विचलन दिखाता है।

राउल्ट के नियम से ऋणात्मक विचलन की स्थिति में A-A व B-B के बीच अंतराआण्विक आर्कषण बल A-B की तुलना में कमज़ोर होता है। इसके फलस्वरूप वाष्पदाब कम हो जाता है अत: ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित होता है। फ़ीनॉल व ऐनिलीन का मिश्रण इस प्रकार का उदाहरण है। इस स्थिति में फ़ीनॉलिक प्रोटॉन व ऐनिलीन के नाइट्रोजन अणु के एकाकी इलेक्ट्रॉन युगल के मध्य अंतराआण्विक हाइड्रोजन बंध एक से अणुओं के मध्य हाइड्रोजन बंध की तुलना में मज़बूत होता है। इसी प्रकार से क्लोरोफॉर्म व ऐसीटोन का मिश्रण भी ऐसा विलयन बनता है जो राउल्ट के नियम से ऋणात्मक विचलन दर्शाता है। इसका कारण यह है कि क्लोरोफॉर्म का अणु ऐसीटोन के अणु के साथ हाइड्रोजन बंध बना सकता है जैसा कि आप नीचे दिए चित्र में देख सकते हैं।




*ऐसीटोन एवं क्लोरोफॉर्म के मध्य हाइड्रोजन बंध*

इसके कारण प्रत्येक घटक के अणुओं की पलायन की प्रवृत्ति कम हो जाती है, जिससे वाष्प दाब में कमी आ जाती है तथा राउल्ट नियम से ऋणात्मक विचलन होता है (चित्र 2.6 ख)।

कुछ द्रव मिश्रित करने पर **स्थिरक्वाथी** बनाते हैं जो ऐसे द्विघटकीय मिश्रण हैं, जिनका द्रव व वाष्प प्रावस्था में संघटन समान होता है तथा यह एक स्थिर ताप पर उबलते हैं। ऐसे प्रकरणों में घटकों को प्रभाजी आसवन द्वारा अलग नहीं किया जा सकता। स्थिरक्वाथी दो प्रकार के होते हैं, जिन्हें **न्यूनतम क्वथनांकी स्थिरक्वाथी** तथा **अधिकतम क्वथनांकी स्थिरक्वाथी** कहते हैं। विलयन जो एक निश्चित संगठन पर राउल्ट नियम से अत्यधिक धनात्मक विचलन प्रदर्शित करते हैं, न्यूनतमक्वथनांकी स्थिरक्वाथी बनाते हैं।

उदाहरणार्थ शर्कराओं के किण्वन से प्राप्त एथेनॉल एवं जल का मिश्रण प्रभाजी आसवन द्वारा जो विलयन देता है उसमें आयतन के आधार पर लगभग 95% तक ऐथनॉल होती है। एक बार यह संघटन प्राप्त कर लेने के पश्चात्, जो कि स्थिरक्वाथी संघटन है, द्रव व वाष्प का संघटन समान हो जाता है तथा इसके आगे पृथक्करण नहीं होता।

© NCERT not to be republished

वे विलयन जो कि राउल्ट नियम से बहुत अधिक ऋणात्मक विचलन दर्शाते हैं, एक विशिष्ट संघटन पर अधिकतम क्वथनांकी स्थिरक्वाथी बनाते हैं। नाइट्रिक अम्ल एवं जल का मिश्रण इस प्रकार के स्थिरक्वाथी का उदाहरण है। इस स्थिरक्वाथी के संघटन में लगभग 68% नाइट्रिक अम्ल एवं 32% जल (द्रव्यमान) होता है जिसका क्वथनांक 393.5 K होता है।

**पाठ्यनिहित प्रश्न**

**2.8** 350 K पर शुद्ध द्रवों A एवं B के वाष्पदाब क्रमशः 450 एवं 750 mm Hg हैं। यदि कुल वाष्पदाब 600 mm Hg हो तो द्रव मिश्रण का संघटन ज्ञात कीजिए। साथ ही वाष्प प्रावस्था का संघटन भी ज्ञात कीजिए।

## 2.6 अणुसंख्य गुणधर्म और आण्विक द्रव्यमान की गणना

खंड 2.4.3 में हमने जाना कि जब एक अवाष्पशील विलेय विलायक में डाला जाता है तो विलयन का वाष्प दाब घटता है। विलयन के कई गुण वाष्प दाब के अवनमन से संबंधित हैं, वे हैं— (1) विलायक के वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन (2) विलायक के हिमांक का अवनमन (3) विलायक के क्वथनांक का उन्नयन और (4) विलयन का परासरण दाब। **यह सभी गुण विलयन में उपस्थित कुल कणों की संख्या तथा विलेय कणों की संख्या के अनुपात पर निर्भर करते हैं न कि विलेय कणों की प्रकृति पर।** ऐसे गुणों को **अणुसंख्य गुण धर्म** कहते हैं। [अणुसंख्य, (colligative) *'लैटिन भाषा से जिसमें, 'को'*, का अर्थ है एक साथ और *'लिगेर'* का अर्थ है आबंधित] निम्नलिखित खंडों में हम एक-एक करके इन गुणों की विवेचना करेंगे।

### 2.6.1 वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन

खंड 2.4.3 में हमने सीखा कि किसी विलायक का विलयन में वाष्प दाब शुद्ध विलायक के वाष्प दाब से कम होता है। राउल्ट ने सिद्ध किया कि वाष्प दाब का अवनमन केवल विलेय कणों के सांद्रण पर निर्भर करता है, उनकी प्रकृति पर नहीं। खंड 2.4.3 में दिया गया समीकरण 2.20 विलयन के वाष्प दाब, विलायक के वाष्प दाब एवं मोल-अंश से संबंध स्थापित करता है अर्थात्–

$$p_1 = x_1\, p_1^0 \qquad (2.22)$$

विलायक के वाष्प दाब में अवनमन, $\Delta p_1$ को निम्न प्रकार से दिया जाता है–

$$\Delta p_1 = p_1^0 - p_1 = p_1^0 - p_1^0\, x_1$$

$$= p_1^0\,(1 - x_1) \qquad (2.23)$$

यह ज्ञात है कि $x_2 = 1 - x_1$ है, अतः समीकरण 2.23 निम्न प्रकार से बदल जाता है–

$$\Delta p_1 = x_2\, p_1^0 \qquad (2.24)$$

जिस विलयन में कई अवाष्पशील विलेय होते हैं, उसके वाष्पदाब का अवनमन विभिन्न विलेयों के मोल-अंश के योग पर निर्भर करता है।

समीकरण 2.24 को इस प्रकार लिख सकते हैं–

$$\frac{\Delta p_1}{p_1^0} = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2 \qquad (2.25)$$



© NCERT not to be republished

पहले ही बताया जा चुका है कि समीकरण में बाईं ओर लिखा गया पद **वाष्पदाब का आपेक्षिक अवनमन कहलाता है तथा इसका मान विलेय के मोल-अंश के बराबर होता है** अतः उपरोक्त समीकरण को इस प्रकार लिख सकते हैं—

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \text{चूँकि } x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \tag{2.26}$$

यहाँ $n_1$ और $n_2$ क्रमशः विलयन में उपस्थित विलायक और विलेय के मोलों की संख्या है। तनु विलयन के लिए $n_2 << n_1$, अतः $n_2$ को हर में से छोड़ देने पर–

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{n_2}{n_1^0} \tag{2.27}$$

या $$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{w_2 \times M_1}{M_2 \times w_1} \tag{2.28}$$

यहाँ $w_1$ और $w_2$ तथा $M_1$ और $M_2$ क्रमशः विलायक और विलेय की मात्रा और मोलर द्रव्यमान हैं।

समीकरण (2.28) में उपस्थित अन्य सभी मात्राएं ज्ञात होने पर विलेय के मोलर द्रव्यमान ($M_2$) को परिकलित किया जा सकता है।

**उदाहरण 2.6** किसी ताप पर शुद्ध बेन्जीन का वाष्प दाब 0.850 bar है। 0.5 g अवाष्पशील विद्युतअनापघट्य ठोस को 39.0 g बेन्जीन (मोलर द्रव्यमान 78 g $mol^{-1}$) में घोला गया। प्राप्त विलयन का वाष्प दाब 0.845 bar है। ठोस का मोलर द्रव्यमान क्या है?

**हल** हमें ज्ञात मात्राएं इस प्रकार हैं—

$p_1^0$ = 0.850 bar; $p$ = 0.845 bar; $M_1$ = 78 g $mol^{-1}$; $w_2$ = 0.5 g; $w_1$ = 39 g

समीकरण 2.28 में ये मान रखने पर

$$\frac{0.850 \text{ bar} - 0.845 \text{ bar}}{0.850 \text{ bar}} = \frac{0.5 \text{ g} \times 78 \text{ g mol}^{-1}}{M_2 \times 39 \text{ g}}$$

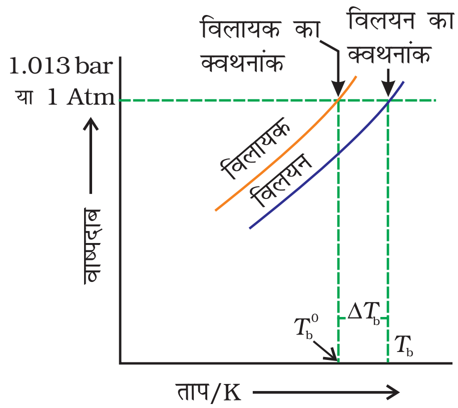
अतः, $M_2$ = 170 g $mol^{-1}$

## 2.6.2 क्वथनांक का उन्नयन

कक्षा XI के एकक 5 में हमने जाना कि द्रव का ताप बढ़ने पर वाष्प दाब बढ़ता है। यह उस ताप पर उबलता है जिस पर उसका वाष्प दाब वायुमंडलीय दाब के बराबर हो जाता है। उदाहरण के लिए जल 373.15 K (100°C) पर उबलता है क्योंकि इस ताप पर जल का वाष्प दाब 1.013 bar (1 वायुमंडल) है। हमने पिछले खंड में जाना कि अवाष्पशील विलेय कि उपस्थिति से विलायक का वाष्प दाब कम हो जाता है। चित्र 2.7 शुद्ध विलायक और विलयन के वाष्पदाब का ताप के साथ परिवर्तन प्रदर्शित करता है। उदाहरण के लिए सुक्रोस के जलीय विलयन का वाष्पदाब 373.15 K पर 1.013 bar से कम है। इस विलयन को उबालने के लिए ताप को शुद्ध विलायक (जल) के क्वथनांक से अधिक बढ़ाकर विलयन का वाष्प दाब 1.013 bar तक बढ़ाना पड़ेगा। अतः किसी भी विलयन का क्वथनांक शुद्ध विलायक, जिसमें विलयन बनाया गया है, के क्वथनांक से हमेशा अधिक



2022-23
© NCERT not to be republished




*चित्र 2.7— विलयन का वाष्पदाब वक्र, शुद्ध जल के वाष्प दाब वक्र के नीचे है। आरेख दर्शाता है कि $\Delta T_b$ विलयन में विलायक के क्वथनांक का उन्नयन है।*

होता है जैसा चित्र 2.7 में दिखाया गया है। वाष्पदाब के अवनमन के समान ही क्वथनांक का उन्नयन भी विलेय के अणुओं की संख्या पर निर्भर करता है न कि उसकी प्रकृति पर। एक मोल सुक्रोस का 1000 g जल में विलयन 1 वायुमंडलीय दाब पर 373.52 K पर उबलता है।

यदि $T_b^0$ शुद्ध विलायक का क्वथनांक है और $T_b$ विलयन का क्वथनांक है तो $\Delta T_b = T_b - T_b^0$ को **क्वथनांक का उन्नयन कहा जाता है।**

प्रयोग दर्शाते हैं कि **तनु विलयन** में क्वथनांक का उन्नयन $\Delta T_b$, विलयन में उपस्थित विलेय की मोलल सांद्रता के समानुपाती होता है। अत:

$$\Delta T_b \propto m \qquad (2.29)$$

या $$\Delta T_b = K_b\, m \qquad (2.30)$$

यहाँ m (मोललता) 1 kg विलायक में विलीन विलेय के मोलों की संख्या है तथा $K_b$ **क्वथनांक उन्नयन स्थिरांक** या मोलल उन्नयन स्थिरांक (Ebullioscopic Constant) कहलाता है। $K_b$ की इकाई $K\,kg\,mol^{-1}$ है। कुछ प्रचलित विलायकों के $K_b$ का मान सारणी 2.3 में दिया गया है। यदि $M_2$ मोलर द्रव्यमान वाले विलेय के $w_2$ ग्राम, $w_1$ ग्राम विलायक में उपस्थित हों तो विलयन की मोललता m निम्न पद द्वारा व्यक्त की जाती है।

$$m = \frac{w_2 / M_2}{w_1/1000} = \frac{1000 \times w_2}{M_2 \times w_1} \qquad (2.31)$$

समीकरण (2.30) में मोललता का मान रखने पर–

$$\Delta T_b = \frac{K_b \times 1000 \times w_2}{M_2 \times w_1} \qquad (2.32)$$

$$M_2 = \frac{1000 \times w_2 \times K_b}{\Delta T_b \times w_1} \qquad (2.33)$$

अत: विलेय के मोलर द्रव्यमान $M_2$ का मान निकालने के लिए उस विलेय की एक ज्ञात मात्रा को ऐसे विलायक की ज्ञात मात्रा में विलीन करके $\Delta T_b$ का मान प्रयोग द्वारा प्राप्त किया जाता है, जिसके लिए $K_b$ का मान ज्ञात हो।

**उदाहरण 2.7**

एक सॉसपेन (पात्र) में 18 g ग्लूकोस $C_6H_{12}O_6$ को 1 kg जल में घोला गया। 1.013 bar दाब पर यह जल किस ताप पर उबलेगा? जल के लिए $K_b$ का मान 0.52 K kg $mol^{-1}$ है।

**हल**

ग्लूकोस के मोलों की संख्या = $\frac{18\,g}{180\,g\,mol^{-1}}$ = 0.1 mol

विलायक की किलोग्राम में मात्रा = 1 kg

इसलिए ग्लूकोस के विलयन की मोललता = 0.1 mol $kg^{-1}$ (समीकरण 2.9 द्वारा)

जल के लिए क्वथनांक में परिवर्तन

$$ÄT_b = K_b \times m = 0.52\,K\,kg\,mol^{-1} \times 0.1\,mol\,kg^{-1} = 0.052\,K$$

चूँकि 1.013 bar दाब पर जल 373.15 K पर उबलता है, अत: विलयन का क्वथनांक 373.15 + 0.052 = 373.202 K होगा।



© NCERT not to be republished

**उदाहरण 2.8** बेन्जीन का क्वथनांक 353.23 K है। 1.80 g अवाष्पशील विलेय को 90 g बेन्जीन में घोलने पर विलयन का क्वथनांक बढ़कर 354.11 K हो जाता है। विलेय के मोलर द्रव्यमान की गणना कीजिए। बेन्जीन के लिए $K_b$ का मान 2.53 K kg mol$^{-1}$ है।

**हल** क्वथनांक का उन्नयन, $\Delta T_b$ = 354.11 K – 353.23 K

= 0.88 K

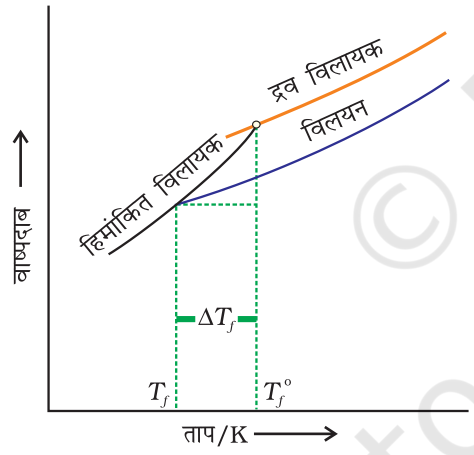
समीकरण 2.33 में यह मान रखने पर

$$M_2 = \frac{2.53 \text{ K kg mol}^{-1} \times 1.8 \text{ g} \times 1000 \text{ g kg}^{-1}}{0.88 \text{ K} \times 90 \text{ g}} = 58 \text{ g mol}^{-1}$$

अतः विलेय का मोलर द्रव्यमान, $M_2 = 58 \text{ g mol}^{-1}$

### 2.6.3 हिमांक का अवनमन

वाष्प दाब में कमी के कारण शुद्ध विलायक की तुलना में विलयन के हिमांक का अवनमन होता है (चित्र 2.8)। हम जानते हैं कि किसी पदार्थ के हिमांक पर, ठोस प्रावस्था एवं द्रव प्रावस्था गतिक साम्य में रहती है। अतः किसी पदार्थ के हिमांक बिंदु को इस प्रकार परिभाषित किया जा सकता है कि यह वह ताप है जिसपर द्रव अवस्था का वाष्प दाब उसकी ठोस अवस्था के वाष्प दाब के बराबर होता है। एक विलयन का तभी हिमीकरण होता है जब उसका वाष्प दाब शुद्ध ठोस विलायक के वाष्प दाब के बराबर हो जाए जैसा कि चित्र 2.8 से स्पष्ट है। राउल्ट के नियम के अनुसार जब एक अवाष्पशील ठोस विलायक में डाला जाता है तो विलायक का वाष्प दाब कम हो जाता है और अब इसका वाष्पदाब ठोस विलायक के वाष्पदाब के बराबर कुछ कम ताप पर होता है। अतः विलायक का हिमांक घट जाता है।




*चित्र 2.8— विलयन में विलायक के हिमांक का अवनमन ($\Delta T_f$) दर्शाने वाला आलेख*

माना कि $T_f^0$ शुद्ध विलायक का हिमांक बिंदु है और जब उसमें अवाष्पशील विलेय घुला है तब उसका हिमांक बिंदु $T_f$ है। अतः हिमांक में कमी $T_f^0 - T_f$ के बराबर होगी।

$\Delta T_f = T_f^0 - T_f$ , इसे हिमांक का अवनमन कहते हैं।

क्वथनांक के उन्नयन के समान ही **तनु विलयन** (आदर्श विलयन) का हिमांक अवनमन ($\Delta T_f$) भी विलयन की मोललता m के समानुपाती होता है। अतः

$$\Delta T_f \propto m$$

या $$\Delta T_f = K_f \, m \qquad (2.34)$$

समानुपाती स्थिरांक, $K_f$, जो विलायक की प्रकृति पर निर्भर करता है, **को हिमांक अवनमन स्थिरांक, मोलल अवनमन स्थिरांक या क्रायोस्कोपिक स्थिरांक** कहते हैं। $K_f$ की इकाई K kg mol$^{-1}$ है। कुछ प्रचलित विलायकों के $K_f$ मान सारणी 2.3 में दिए गए हैं।





© NCERT not to be republished

यदि $w_2$ ग्राम विलेय जिसका मोलर द्रव्यमान $M_2$ है, की $w_1$ ग्राम विलायक में उपस्थिति विलायक के हिमांक में $\Delta T_f$ अवनमन कर दे, तो विलेय की मोललता समीकरण 2.31 द्वारा दर्शायी जाती है—

$$m = \frac{w_2 / M_2}{w_1/1000} \qquad (2.31)$$

समीकरण (2.34) में मोललता का यह मान रखने पर, हमें प्राप्त होता है–

$$\Delta T_f = \frac{K_f \times w_2/M_2}{w_1/1000}$$

$$\Delta T_f = \frac{K_f \times w_2 \times 1000}{M_2 \times w_1} \qquad (2.35)$$

$$M_2 = \frac{K_f \times w_2 \times 1000}{\Delta T_f \times w_1} \qquad (2.36)$$

अतः विलेय का मोलर द्रव्यमान निकालने के लिए हमें $w_1$, $w_2$, $\Delta T_f$ के साथ मोलल अवनमन स्थिरांक $K_f$ का मान भी ज्ञात होना चाहिए। $K_f$ एवं $K_b$ के मान, जो विलायक की प्रकृति पर निर्भर करते हैं, निम्न संबंधों से प्राप्त किए जा सकते हैं।

$$K_f = \frac{R \times M_1 \times T_f^2}{1000 \times \Delta_{\text{गलन}} H} \qquad (2.37)$$

$$K_b = \frac{R \times M_1 \times T_b^2}{1000 \times \Delta_{\text{वाष्पन}} H} \qquad (2.38)$$

यहाँ $R$ और $M_1$ क्रमशः गैस स्थिरांक एवं विलायक का मोलर द्रव्यमान तथा $T_f$ तथा $T_b$ केल्विन में शुद्ध विलायक के क्रमशः हिमांक एवं क्वथनांक हैं। इसी प्रकार $\Delta_{\text{गलन}}H$ तथा $\Delta_{\text{वाष्पन}}H$ क्रमशः विलायक के गलन एवं वाष्पन एन्थैल्पी में परिवर्तन हैं।

**सारणी 2.3– कुछ विलायकों के मोलल क्वथनांक उन्नयन स्थिरांक एवं मोलल हिमांक अवनमन स्थिरांक**

| विलायक | b. p./K | $K_b$/K kg mol$^{-1}$ | f. p./K | $K_f$/K kg mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| जल | 373.15 | 0.52 | 273.0 | 1.86 |
| एथेनॉल | 351.5 | 1.20 | 155.7 | 1.99 |
| साइक्लोहेक्सेन | 353.74 | 2.79 | 279.55 | 20.00 |
| बेन्जीन | 353.3 | 2.53 | 278.6 | 5.12 |
| क्लोरोफॉर्म | 334.4 | 3.63 | 209.6 | 4.79 |
| कार्बन टेट्राक्लोराइड | 350.0 | 5.03 | 250.5 | 31.8 |
| कार्बन डाइसल्फाइड | 319.4 | 2.34 | 164.2 | 3.83 |
| डाइएथिल ईथर | 307.8 | 2.02 | 156.9 | 1.79 |
| ऐसीटिक अम्ल | 391.1 | 2.93 | 290.0 | 3.90 |



© NCERT not to be republished

**उदाहरण 2.9** 45 g एथिलीन ग्लाइकॉल ($C_2H_6O_2$) को 600 g जल में मिलाया गया। विलयन के (क) हिमांक अवनमन एवं (ख) हिमांक की गणना कीजिए।

**हल** हिमांक अवनमन मोललता से संबंधित है, अत:

$$\text{एथिलीन ग्लाइकॉल के विलयन की मोललता} = \frac{\text{एथिलीन ग्लाइकॉल के मोल}}{\text{जल का kg में द्रव्यमान}}$$

$$\text{एथिलीन ग्लाइकॉल के मोल} = \frac{45\ \text{g}}{62\ \text{g mol}^{-1}} = 0.73\ \text{mol}$$

$$\text{जल का kg में द्रव्यमान} = \frac{600\text{g}}{1000\text{g kg}^{-1}} = 0.6\ \text{kg}$$

$$\text{इस प्रकार, एथिलीन ग्लाइकॉल की मोललता} = \frac{0.73\ \text{mol}}{0.60\ \text{kg}} = 1.2\ \text{mol kg}^{-1}$$

अत: हिमांक में अवनमन $\Delta T_f = 1.86\ \text{K kg mol}^{-1} \times 1.2\ \text{mol kg}^{-1} = 2.2\ \text{K}$

जलीय विलयन का हिमांक = 273.15 K – 2.2 K = 270.95 K

**उदाहरण 2.10** एक वैद्युतअनअपघट्य के 1.00 g को 50 g बेन्जीन में घोलने पर इसके हिमांक में 0.40 K की कमी हो जाती है। बेन्जीन का हिमांक अवनमन स्थिरांक 5.12 K kg $mol^{-1}$ है। विलेय का मोलर द्रव्यमान ज्ञात कीजिए।

**हल** समीकरण (2.36) में विभिन्न पदों के मान रखने पर हम पाते हैं

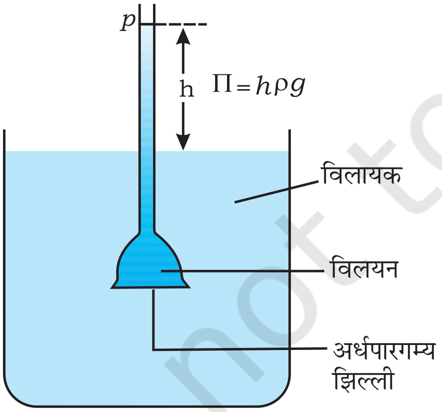
$$M_2 = \frac{5.12\ \text{K kg mol}^{-1} \times 1.00\ \text{g} \times 1000\ \text{g kg}^{-1}}{0.40\ \text{K} \times 50\ \text{g}} = 256\ \text{g mol}^{-1}$$

अत: विलेय का मोलर द्रव्यमान = 256 g $mol^{-1}$

© NCERT not to be republished

## 2.6.4 परासरण एवं परासरण दाब

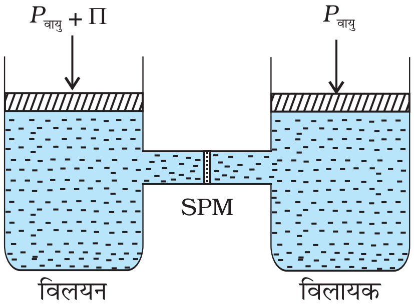
हम प्रकृति अथवा घर में कई परिघटनाओं को देखते हैं। उदाहरणार्थ, कच्चे आमों का अचार डालने के लिए नमकीन जल में भिगोने पर वे संकुचित हो जाते हैं, मुरझाये फूल ताज़े जल में रखने पर ताज़े हो उठते हैं, नमकीन जल में रखने पर रूधिर कोशिकायें सिकुड़ जाती हैं, आदि। इन सभी घटनाओं में एक बात जो समान दिखाई देती है, वह यह है कि ये सभी पदार्थ झिल्लियों से परिबद्ध हैं। ये झिल्लियाँ जंतु या वनस्पति मूल की हो सकती हैं एवं यह सूअर के ब्लेडर या पार्चमेन्ट की तरह प्राकृतिक रूप में मिलती हैं, अथवा सेलोफेन की तरह संश्लेषित प्रकृति की होती हैं।




*चित्र 2.9— विलायक के परासरण के कारण थिसेल फनल में विलयन का स्तर बढ़ जाता है।*

ये झिल्लियाँ सतत शीट या फिल्म प्रतीत होती हैं, तथापि इनमें अतिसूक्ष्मदर्शीय (Submicroscopic) छिद्रों या रंध्रों का एक नेटवर्क होता है। कुछ विलायक जैसे जल के अणु इन छिद्रों से गुज़र सकते हैं परंतु विलेय के बड़े अणुओं का गमन बाधित होता है। इस प्रकार के गुणों वाली झिल्लियाँ, **अर्धपारगम्य झिल्लियाँ** (SPM) कहलाती हैं।

मान लीजिए कि केवल विलायक के अणु ही इन अर्धपारगम्य झिल्लियों में से निकल सकते हैं। यदि चित्र 2.9 में दर्शाये अनुसार यह झिल्ली विलायक एवं विलयन के मध्य रख दी जाए तो विलायक के अणु इस झिल्ली में से निकलकर विलयन की ओर प्रवाहित हो जाएंगे। **विलायक के प्रवाह का यह प्रक्रम *परासरण* कहलाता है।**




*चित्र 2.10– परासरण को रोकने के लिए परासरण दाब के तुल्य अतिरिक्त दाब विलयन पर प्रयुक्त करना चाहिए।*

साम्यवस्था प्राप्त होने तक प्रवाह सतत बना रहता है। झिल्ली में से विलायक का अपनी ओर से विलयन की ओर का प्रवाह, विलयन पर अतिरिक्त दाब लगा कर रोका जा सकता है। **यह दाब जो कि विलायक के प्रवाह को मात्र रोकता है, *परासरण दाब*** कहलाता है। अर्धपारगम्य झिल्ली में से विलायक का तनु विलयन से सांद्र विलयन की ओर प्रवाह, परासरण के कारण होता है। यह बिंदु ध्यान रखने योग्य है कि विलायक के अणु हमेशा विलयन की निम्न सांद्रता से उच्च सांद्रता की ओर प्रवाह करते हैं। परासरण दाब का विलयन की सांद्रता पर निर्भर होना पाया गया है।

एक विलयन का परासरण दाब वह अतिरिक्त दाब है, जो परासरण को रोकने अर्थात् विलायक के अणुओं को एक अर्धपारगम्य झिल्ली द्वारा विलयन में जाने से रोकने के लिए लगाया जाना चाहिए। यह चित्र 2.10 में समझाया गया है। परासरण दाब एक अणुसंख्यक गुण है, जो कि विलेय कि अणु संख्या पर निर्भर करता है, न कि उसकी प्रकृति पर। तनु विलयनों के लिए प्रायोगिक तौर पर यह पाया गया है कि **परासरण दाब दिए गए ताप *T* पर, मोलरता, C के समानुपातिक** होता है। अतः

$$\Pi = C R T \qquad (2.39)$$

यहाँ Π परासरण दाब एवं R गैस नियतांक है।

$$\Pi = \frac{n_2}{V} RT \qquad (2.40)$$

यहाँ V, विलेय के $n_2$ मोलों को रखने वाले विलयन का आयतन लीटर में है। यदि $M_2$ मोलर द्रव्यमान का $w_2$ ग्राम विलेय विलयन में उपस्थित हो तब हम–

$$n_2 = \frac{w_2}{M_2} \quad \text{एवं}$$

$$\Pi V = \frac{w_2 R T}{M_2} \qquad (2.41)$$

या $$M_2 = \frac{w_2 R T}{\Pi V} \quad \text{लिख सकते हैं,} \qquad (2.42)$$

अतः राशियों $w_2$, $T$, Π एवं $V$ के ज्ञात होने पर विलेय का मोलर द्रव्यमान परिकलित किया जा सकता है।

विलेयों के मोलर द्रव्यमान ज्ञात करने की एक अन्य विधि परासरण दाब का मापन है। यह विधि प्रोटीनों, बहुलकों एवं अन्य वृहदणुओं के मोलर द्रव्यमान ज्ञात करने की प्रचलित विधि है। परासरण दाब विधि दाब मापन की अन्य विधियों से अधिक उपयोगी है क्योंकि परासरण दाब मापन कमरे के ताप पर होता है एवं मोललता के स्थान पर विलयन की मोलरता उपयोग में ली जाती है। अन्य अणुसंख्यक गुणों की तुलना में तनु विलयनों के लिए भी इसका परिमाण अधिक होता है। विलेयों के मोलर द्रव्यमान ज्ञात करने की परासरण दाब तकनीक विशेष रूप से जैव-अणुओं के लिए उपयोगी है जो उच्चताप पर सामान्यतया स्थायी नहीं होते एवं उन बहुलकों के लिए भी जिनकी विलेयता कम होती है।

**दिए गए ताप पर समान परासरण दाब वाले दो विलयन समपरासारी विलयन कहलाते हैं।** जब ऐसे विलयन अर्धपारगम्य झिल्ली द्वारा पृथक किए जाते हैं, तो उनके मध्य



2022-23

© NCERT not to be republished

परासरण नहीं होता। उदाहरणार्थ, रुधिर कोशिका में स्थित द्रव का परासरण दाब 0.9% (द्रव्यमान/आयतन) सोडियम क्लोराइड, जिसे सामान्य लवण विलयन कहते हैं, के तुल्यांक होता है एवं इसे अंत:शिरा में अंत:क्षेपित (इंजेक्ट) करना सुरक्षित रहता है। दूसरी ओर, यदि हम कोशिकाओं को 0.9% (द्रव्यमान/आयतन) से अधिक सोडियम क्लोराइड विलयन में रख दें, तो जल कोशिकाओं से बाहर प्रवाहित हो जाएगा और वे संकुचित हो जाएंगी। इस प्रकार के विलयन को **अतिपरासरी** विलयन कहा जाता है। यदि लवण की सांद्रता 0.9% (द्रव्यमान/आयतन) से कम हो तो जल कोशिकाओं के अंदर प्रवाहित होगा और वे फूल जायेंगी। ऐसे विलयन को **अल्पपरासरी** विलयन कहते हैं।

**उदाहरण 2.11** एक प्रोटीन के 200 $cm^3$ जलीय विलयन में 1.26 g प्रोटीन है। 300 K पर इस विलयन का परासरणदाब $2.57 \times 10^{-3}$ bar पाया गया। प्रोटीन के मोलर द्रव्यमान का परिकलन कीजिए।

**हल** हमें निम्नलिखित राशियाँ ज्ञात हैं—

$\Pi = 2.57 \times 10^{-3}$ bar,

$V = 200\ cm^3 = 0.200$ L

$T = 300$ K

$R = 0.083\ L\ bar\ mol^{-1}\ K^{-1}$

इन मानों को समीकरण 2.42 में प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं–

$$M_2 = \frac{1.26\ g \times 0.083\ L\ bar\ K^{-1}\ mol^{-1} \times 300\ K}{2.57 \times 10^{-3} bar \times 0.200\ L} = 61{,}022\ g\ mol^{-1}$$

इस खंड के प्रारंभ में उल्लेखित परिघटनाओं को परासरण के आधार पर समझाया जा सकता है। अचार बनाने के लिए सांद्र लवणीय विलयन में रखा गया कच्चा आम परासरण के कारण जल का क्षरण कर देता है एवं संकुचित हो जाता है। मुरझाये पुष्प ताज़ा जल में रखने पर पुन: ताज़े हो उठते हैं। वातावरण में जल ह्रास के कारण लचीली हो चुकी गाजर जल में रखकर पुन: उसी अवस्था में प्राप्त की जा सकती है। परासरण के कारण जल इसकी कोशिकाओं के अंदर चला जाता है। यदि रुधिर कोशिकाओं को 0.9% (द्रव्यमान/आयतन) से कम लवण वाले जल में रखा जाये तो परासरण के कारण जल के रुधिर कोशिका में प्रवाह से ये फूल जाती हैं। जो लोग बहुत अधिक नमक या नमकीन भोजन लेते हैं वे ऊतक कोशिकाओं एवं अंतरा कोशिक स्थानों में जल धारण महसूस करते हैं। इसके परिणामस्वरूप होने वाली स्थूलता या सूजन को **शोफ** (edema) कहते हैं।

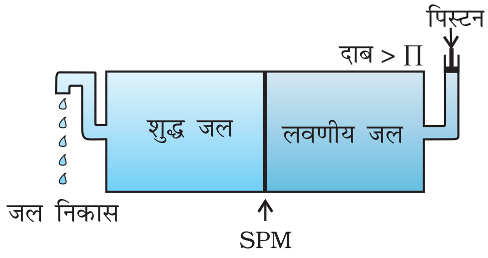
जल का मृदा से पौधों की जड़ों में और फिर पौधे के ऊपर के हिस्सों में पहुँचना आंशिक रूप से परासरण के कारण होता है। मांस में लवण मिलाकर संरक्षण एवं फलों में शर्करा मिलाकर संरक्षण बैक्टीरिया की क्रिया को रोकता है। परासरण के कारण नमकयुक्त मांस एवं मिश्री में पागे गए फल पर स्थिर बैक्टीरियम जल ह्रास के कारण संकुचित होकर मर जाता है।

### 2.6.5 प्रतिलोम परासरण एवं जल शोधन

चित्र 2.10 में वर्णित विलयन पर यदि परासरण दाब से अधिक दाब लगाया जाए तो परासरण की दिशा को प्रतिवर्तित (Reversed) किया जा सकता है; अर्थात् शुद्ध विलायक अब अर्धपारगम्य झिल्ली के माध्यम से विलयन में से पारगमन करता है। यह परिघटना **प्रतिलोम परासरण** कहलाती है एवं व्यावहारिक रूप से बहुत उपयोगी है। प्रतिलोम परासरण का उपयोग समुद्री जल के विलवणीकरण में किया जाता है। प्रक्रम



© NCERT not to be republished




*चित्र 2.11— जब विलयन पर परासरण दाब से अधिक दाब लगाया जाता है तो प्रतिलोम परासरण होता है।*

का आरेखीय निरूपण चित्र 2.11 में दर्शाया गया है। जब परासरण दाब से अधिक दाब लगाया जाता है तो शुद्ध जल अर्धपारगम्य झिल्ली के माध्यम से समुद्री जल में से निष्कासित हो जाता है। तो इस उद्देश्य के लिए विभिन्न प्रकार की बहुलकीय झिल्लियाँ उपलब्ध हैं।

प्रतिलोम परासरण के लिए आवश्यक दाब बहुत अधिक होता है। इसके लिए उपयुक्त झिल्ली सेलूलोस ऐसीटेट की फिल्म से बनी होती है जिसे उपयुक्त आधार पर रखा जाता है। सेलूलोस ऐसीटेट जल के लिए पारगम्य है परंतु समुद्री जल में उपस्थित अशुद्धियों एवं आयनों के लिए अपारगम्य है। आजकल बहुत से देश अपनी पेय जल की आवश्यकता के लिए विलवणीकरण संयंत्रों का उपयोग करते हैं।

**पाठ्यनिहित प्रश्न**

**2.9** 298 K पर शुद्ध जल का वाष्पदाब 23.8 mm Hg है। 850 g जल में 50 g यूरिया ($NH_2CONH_2$) घोला जाता है। इस विलयन के लिए जल के वाष्पदाब एवं इसके आपेक्षिक अवनमन का परिकलन कीजिए।

**2.10** 750 mm Hg दाब पर जल का क्वथनांक 99.63°C है। 500 g जल में कितना सुक्रोस मिलाया जाए कि इसका 100°C पर क्वथन हो जाए।

**2.11** ऐस्कॉर्बिक अम्ल (विटामिन C, $C_6H_8O_6$) के उस द्रव्यमान का परिकलन कीजिए, जिसे 75 g ऐसीटिक अम्ल में घोलने पर उसके हिमांक में 1.5°C की कमी हो जाए। $K_f$ = 3.9 K kg mol$^{-1}$

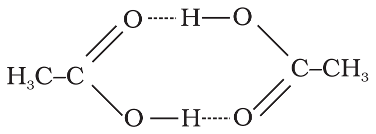
**2.12** 185,000 मोलर द्रव्यमान वाले एक बहुलक के 1.0 g को 37°C पर 450 mL जल में घोलने से उत्पन्न विलयन के परासरण दाब का पास्कल में परिकलन कीजिए।

## 2.7 असामान्य मोलर द्रव्यमान

हम जानते हैं कि आयनिक पदार्थ जल में घोलने पर धनायनों एवं ऋणायनों में वियोजित हो जाते हैं। उदाहरणार्थ, यदि हम एक मोल KCl (74.5 g) को जल में विलीन करें तो हम विलयन में $K^+$ एवं $Cl^-$ आयनों में प्रत्येक के एक मोल के मुक्त होने की अपेक्षा करते हैं। यदि ऐसा होता है, तो विलयन में विलेय के कणों के दो मोल होंगे। यदि हम अंतराआयनी आकर्षणों की उपेक्षा करें तो यह आशा की जाती है कि 1 kg जल में KCl का एक मोल, क्वथनांक को 2 ×0.52 K = 1.04 K बढ़ा देगा। अब, यदि हम वियोजन की मात्रा के बारे में न जानते हों तो हम इस परिणाम पर पहुँचेंगे कि 2 मोल कणों का द्रव्यमान 74.5 g है अतः एक मोल KCl का द्रव्यमान 37.25 g होगा। इससे यह नियम प्रकट होता है कि जब विलेय का आयनों में वियोजन होता है तो प्रायोगिक तौर पर इन विधियों द्वारा ज्ञात किया गया मोलर द्रव्यमान, वास्तविक द्रव्यमान से हमेशा कम होता है।

बेन्ज़ीन में एथेनॉइक अम्ल के अणुओं का (ऐसीटिक अम्ल) हाइड्रोजन बंध बनने के कारण द्वितयन (dimerization) हो जाता है। ऐसा सामान्यतया निम्न परावैद्युतांक वाले विलायकों में होता है। इस प्रकरण में द्वितयन के कारण कणों की संख्या घट जाती है। अणुओं का संगुणन निम्न चित्र में देखा जा सकता है

$$2\,CH_3COOH \quad (CH_3COOH)_2$$



अणुओं का संगुणन



2022-23

© NCERT not to be republished

यहाँ बेशक यह कहा जा सकता है कि यदि बेन्ज़ीन में एथेनॉइक अम्ल के समस्त अणु संगुणित हो जायें तो एथेनॉइक अम्ल का $\Delta T_b$ या $\Delta T_f$ सामान्य मान से आधा होगा। इस $\Delta T_b$ या $\Delta T_f$ के आधार पर परिकलित मोलर द्रव्यमान अनुमानित मान का दो गुना होगा। ऐसा मोलर द्रव्यमान जो अनुमानित या सामान्य मान की तुलना में निम्न या उच्च होता है **असामान्य मोलर द्रव्यमान** कहलाता है।

1880 में वान्ट हॉफ ने वियोजन और संयोजन की सीमा के निर्धारण के लिए एक गुणक, *i*, जिसे वान्ट हॉफ गुणक कहते हैं, प्रतिपादित किया। इस गुणक, *i*, को निम्नानुसार परिभाषित किया जाता है –

$$i = \frac{\text{सामान्य मोलर द्रव्यमान}}{\text{असामान्य मोलर द्रव्यमान}} = \frac{\text{प्रेक्षित अणुसंख्यक गुण}}{\text{परिकलित अणुसंख्यक गुण}}$$

$$i = \frac{\text{संगुणन/वियोजन के पश्चात् कणों के कुल मोलों की संख्या}}{\text{संगुणन/वियोजन के पूर्व कणों के मोलों की संख्या}}$$

यहाँ असामान्य मोलर द्रव्यमान प्रायोगिक तौर पर ज्ञात किया गया मोलर द्रव्यमान है तथा अणुसंख्यक गुणों का परिकलन यह मानकर किया गया है कि अवाष्पशील विलेय न तो संयोजित होता है और न ही वियोजित। संगुणन की स्थिति में *i* का मान एक से कम जबकि वियोजन में यह एक से अधिक होता है। उदाहरण के लिए, जलीय KCl के लिए *i* का मान 2 के नजदीक एवं बेन्ज़ीन में एथेनॉइक अम्ल के लिए लगभग 0.5 होता है।

वान्ट हॉफ गुणक को शामिल करने पर अणुसंख्यक गुणों के लिए समीकरण निम्नानुसार संशोधित हो जाते है—

विलायक के वाष्पदाब में आपेक्षिक अवनमन, $$\frac{p_1^o - p_1}{p_1^o} = i.\frac{n_2}{n_1}$$

क्वथनांक का उन्नयन, $\Delta T_b = i\, K_b\, \mathrm{m}$

हिमांक का अवनमन, $\Delta T_f = i\, K_f\, \mathrm{m}$

विलयन का परासरण दाब, $$\Pi = \frac{i n_2 RT}{V}$$

सारणी 2.4 में बहुत सारे प्रबल वैद्युत अपघट्यों के लिए *i* के मान दर्शाए गए हैं। KCl, NaCl एवं $MgSO_4$ के लिए जैसे ही विलयन बहुत तनु होता है, *i* का मान 2 के नज़दीक पहुँच जाता है। जैसी की अपेक्षा है $K_2SO_4$ के लिए *i* का मान 3 के नज़दीक होता है।

**सारणी 2.4– NaCl, KCl, $MgSO_4$ एवं $K_2SO_4$ के लिए विभिन्न सांद्रणों पर वान्ट हॉफ कारक (*i*) के मान**

| लवण | *i के मान | | | विलेय के पूर्ण वियोजन के लिए वान्ट हॉफ कारक 'i' का मान |
|---|---|---|---|---|
| | 0.1 m | 0.01 m | 0.001 m | |
| NaCl | 1.87 | 1.94 | 1.97 | 2.00 |
| KCl | 1.85 | 1.94 | 1.98 | 2.00 |
| $MgSO_4$ | 1.21 | 1.53 | 1.82 | 2.00 |
| $K_2SO_4$ | 2.32 | 2.70 | 2.84 | 3.00 |

* *i के मान अपूर्ण वियोजन के लिए हैं।*



2022-23

© NCERT not to be republished

**उदाहरण 2.12** 2 g बेन्ज़ोइक अम्ल 25 g बेन्ज़ीन में घोलने पर हिमांक में 1.62 K का अवनमन होता है। बेन्ज़ीन के लिए मोलल अवनमन स्थिरांक 4.9 K kg mol$^{-1}$ है। यदि यह विलयन में द्वितय (dimer) बनाता है तो अम्ल का संगुणन कितने प्रतिशत होगा?

**हल** दिए गए मान निम्नानुसार हैं–

$w_2 = 2$ g, $K_f = 4.9$ K kg mol$^{-1}$, $w_1 = 25$ g; Ä $T_f = 1.62$ K

समीकरण 2.36 में यह मान रखने पर, हमें प्राप्त होता है–

$$M_2 = \frac{4.9 \text{ K kg mol}^{-1} \times 2 \text{ g} \times 1000 \text{ g kg}^{-1}}{25 \text{ g} \times 1.62 \text{ K}} = 241.98 \text{ g mol}^{-1}$$

अतः बेन्ज़ीन में बेन्ज़ोइक अम्ल का प्रायोगिक आण्विक द्रव्यमान = 241.98 g mol$^{-1}$

अब अम्ल के लिए निम्नलिखित साम्यावस्था पर विचार करें–

$$2\, C_6H_5COOH \rightleftharpoons (C_6H_5COOH)_2$$

यदि विलेय के संगुणन की मात्रा को '$x$' द्वारा व्यक्त किया जाए, तो साम्यावस्था पर असंगुणित बेन्ज़ोइक अम्ल के अणुओं की मात्रा $(1-x)$ मोल होगी अतः बेन्ज़ोइक अम्ल के संगुणित अणुओं के $\frac{x}{2}$ मोल होंगे।

इस प्रकार साम्यावस्था पर कणों के मोलों की कुल संख्या–

$$1 - x + \frac{x}{2} = 1 - \frac{x}{2} \text{ होगी।}$$

अतः साम्यावस्था पर कणों के मोलों की यह संख्या वान्ट हॉफ गुणक '$i$' के बराबर होगी।

$$\text{किंतु } i = \frac{\text{सामान्य मोलर द्रव्यमान}}{\text{असामान्य मोलर द्रव्यमान}}$$

$$= \frac{122 \text{g mol}^{-1}}{241.98 \text{g mol}^{-1}}$$

$$\text{या } \frac{x}{2} = 1 - \frac{122}{241.98}$$

$$= 1 - 0.504$$

$$= 0.496$$

$$\text{या } x = 2 \times 0.496$$

$$= 0.992$$

अतः बेन्ज़ोइक अम्ल का बेन्ज़ीन में संगुणन 99.2% है।



© NCERT not to be republished

**उदाहरण 2.13** $1.06\ g\ mL^{-1}$ घनत्व वाले ऐसीटिक अम्ल ($CH_3COOH$) के 0.6 mL को 1 लीटर जल में घोला गया। अम्ल की इस सांद्रता के लिए हिमांक में अवनमन 0.0205°C प्रेक्षित किया गया। अम्ल के लिए वान्ट हॉफ गुणक एवं वियोजन स्थिरांक का परिकलन कीजिए।

**हल** ऐसीटिक अम्ल के मोलों की संख्या $= \dfrac{0.6\ mL \times 1.06\ g\ mL^{-1}}{60\ g\ mol^{-1}} = 0.0106\ mol = n$

$$\text{मोललता} = \frac{0.0106\ mol}{1000\ mL \times 1\ g\ mL^{-1}} = 0.0106\ mol\ kg^{-1}$$

समीकरण (2.35) का उपयोग करने पर

$$\Delta T_f = 1.86\ K\ kg\ mol^{-1} \times 0.0106\ mol\ kg^{-1} = 0.0197\ K$$

$$\text{वान्ट हॉफ गुणक},\ i = \frac{\text{प्रेक्षित हिमांक}}{\text{परिकलित हिमांक}} = \frac{0.0205\ K}{0.0197\ K} = 1.041$$

ऐसीटिक अम्ल एक दुर्बल वैद्युतअपघट्य है एवं यह प्रति अणु दो आयनों— ऐसीटेट तथा हाइड्रोजन में वियोजित होगा। यदि ऐसीटिक अम्ल के वियोजन की मात्रा $x$ हो तो अवियोजित ऐसीटिक अम्ल के $n(1-x)$ मोल होंगे एवं $nx$ मोल $CH_3COO^-$ एवं $nx$ मोल $H^+$ आयनों के होंगे।

$$\begin{array}{ccc} CH_3COOH & H^+ & +\ CH_3COO^- \\ n\ \text{मोल} & 0 & 0 \\ n(1-x)\ \text{मोल} & nx\ \text{मोल} & nx\ \text{मोल} \end{array}$$

अत: कणों के कुल मोल हैं– $n(1 - x + x + x) = n(1 + x)$

$$i = \frac{n(1+x)}{n} = 1 + x = 1.041$$

अत: ऐसीटिक अम्ल के वियोजन की मात्रा $= x = 1.041 - 1.000 = 0.041$

तब $[CH_3COOH] = n(1-x) = 0.0106\ (1 - 0.041)$,

$[CH_3COO^-] = nx$

$= 0.0106 \times 0.041$

$[H^+] = nx = 0.0106 \times 0.041$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$= \frac{0.0106 \times 0.041 \times 0.0106 \times 0.041}{0.0106\ (1.00 - 0.041)}$$

$$= 1.86 \times 10^{-5}$$

© NCERT not to be republished

## सारांश

विलयन दो या अधिक पदार्थों का समांगी मिश्रण होता है। विलयनों को ठोस विलयन, द्रव विलयन एवं गैस विलयन में वर्गीकृत किया जाता है। किसी विलयन की सांद्रता मोल-अंश, मोललता, मोलरता और प्रतिशत में व्यक्त की जा सकती है। किसी गैस की द्रव में विलेयता **हेनरी के नियम** द्वारा निर्धारित होती है जिसके अनुसार किसी दिए गए ताप पर **किसी गैस की द्रव में विलेयता गैस के आंशिक दाब के समानुपाती होती है।** किसी विलायक में अवाष्पशील विलेय को घोलने से विलायक के वाष्प दाब में कमी होती है तथा विलायक के वाष्प दाब में यह कमी **राउल्ट के नियम** द्वारा निर्धारित होती है। **जिसके अनुसार विलयन में किसी विलायक के वाष्प दाब में आपेक्षिक अवनमन, विलयन में उपस्थित विलेय के मोल-अंश के बराबर होता है।** किंतु द्विघटकीय द्रव विलयन में यदि विलयन के दोनों ही घटक वाष्पशील हों, तो राउल्ट के नियम का दूसरा रूप प्रयोग में लाया जाता है। गणितीय रूप में राउल्ट के नियम का कथन $p_{\text{कुल}} = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2$ है। **वे विलयन जो राउल्ट के नियम का सभी सांद्रताओं पर पालन करते हैं; आदर्श विलयन कहलाते हैं।** राउल्ट के नियम से दो प्रकार के विचलन होते हैं जिन्हें धनात्मक एवं ऋणात्मक विचलन कहते हैं। राउल्ट के नियम से बहुत अधिक विचलन से स्थिरक्वाथी विलयन बनते हैं।

विलयनों के वे गुण जो उनमें विलेय पदार्थों की रासायनिक पहचान पर निर्भर न होकर विलेय पदार्थों के कणों की संख्या पर निर्भर करते हैं, जैसे— वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन; क्वथनांक का उन्नयन; हिमांक का अवनमन एवं परासरण दाब; अणुसंख्य गुणधर्म कहलाते हैं। यदि विलयन पर उसके परासरण दाब से अधिक बाहरी दबाव लगाया जाए तो परासरण की प्रक्रिया की दिशा को विपरीत किया जा सकता है। अणुसंख्य गुणधर्मों का प्रयोग विभिन्न प्रकार के विलेयों के आण्विक द्रव्यमान के निर्धारण में किया जाता है। विलयन में वियोजित होने वाले विलेय के आण्विक द्रव्यमान का मान उनके वास्तविक आण्विक द्रव्यमान से कम तथा संगुणित होने वाले विलेयों का आण्विक द्रव्यमान वास्तविक मान से अधिक प्राप्त होता है।

मात्रात्मक दृष्टि से, किसी विलेय के वियोजन अथवा संगुणन की मात्रा वान्ट हॉफ गुणक '$i$' द्वारा व्यक्त की जा सकती है। इस गुणक को सामान्य मोलर द्रव्यमान एवं प्रायोगिक मोलर द्रव्यमान के अनुपात के रूप में परिभाषित किया जाता है।

© NCERT not to be republished

## अभ्यास

**2.1** विलयन को परिभाषित कीजिए। कितने प्रकार के विभिन्न विलयन संभव हैं? प्रत्येक प्रकार के विलयन के संबंध में एक उदाहरण देकर संक्षेप में लिखिए।

**2.2** एक ऐसे ठोस विलयन का उदाहरण दीजिए जिसमें विलेय कोई गैस हो।

**2.3** निम्न पदों को परिभाषित कीजिए—

(i) मोल-अंश (ii) मोललता (iii) मोलरता (iv) द्रव्यमान प्रतिशत

**2.4** प्रयोगशाला कार्य के लिए प्रयोग में लाया जाने वाला सांद्र नाइट्रिक अम्ल द्रव्यमान की दृष्टि से नाइट्रिक अम्ल का 68% जलीय विलयन है। यदि इस विलयन का घनत्व $1.504 \text{ g mL}^{-1}$ हो तो अम्ल के इस नमूने की मोलरता क्या होगी?

**2.5** ग्लूकोस का एक जलीय विलयन 10% ($w/w$) है। विलयन की मोललता तथा विलयन में प्रत्येक घटक का मोल-अंश क्या है? यदि विलयन का घनत्व $1.2 \text{ g mL}^{-1}$ हो तो विलयन की मोलरता क्या होगी?

**2.6** यदि 1 g मिश्रण में $Na_2CO_3$ एवं $NaHCO_3$ के मोलों की संख्या समान हो तो इस मिश्रण से पूर्णत: क्रिया करने के लिए 0.1 M HCl के कितने mL की आवश्यकता होगी?

**2.7** द्रव्यमान की दृष्टि से 25% विलयन के 300 g एवं 40% के 400 g को आपस में मिलाने पर प्राप्त मिश्रण का द्रव्यमान प्रतिशत सांद्रण निकालिए।

**2.8** 222.6 g एथिलीन ग्लाइकॉल, $C_2H_4(OH)_2$ तथा 200 g जल को मिलाकर प्रतिहिम मिश्रण बनाया गया। विलयन की मोललता की गणना कीजिए। यदि विलयन का घनत्व 1.072 g $mL^{-1}$ हो तो विलयन की मोलरता निकालिए।

**2.9** एक पेय जल का नमूना क्लोरोफॉर्म ($CHCl_3$) से, कैंसरजन्य समझे जाने की सीमा तक बहुत अधिक संदूषित है। इसमें संदूषण की सीमा 15 ppm (द्रव्यमान में) है–

(i) इसे द्रव्यमान प्रतिशत में व्यक्त कीजिए।

(ii) जल के नमूने में क्लोरोफॉर्म की मोललता ज्ञात कीजिए।

**2.10** ऐल्कोहॉल एवं जल के एक विलयन में आण्विक अन्योन्यक्रिया की क्या भूमिका है?

**2.11** ताप बढ़ाने पर गैसों की द्रवों में विलेयता में, हमेशा कमी आने की प्रवृत्ति क्यों होती है?

**2.12** हेनरी का नियम तथा इसके कुछ महत्वपूर्ण अनुप्रयोग लिखिए।

**2.13** $6.56 \times 10^{-3}$ g एथेन युक्त एक संतृप्त विलयन में एथेन का आंशिक दाब 1 bar है। यदि विलयन में $5.00 \times 10^{-2}$ g एथेन हो तो गैस का आंशिक दाब क्या होगा?

**2.14** राउल्ट के नियम से धनात्मक एवं ऋणात्मक विचलन का क्या अर्थ है तथा $\Delta_{\text{मिश्रण}}H$ के चिन्ह का इन विचलनों से कैसे संबंधित है?

**2.15** विलायक के सामान्य क्वथनांक पर एक अवाष्पशील विलेय का 2% जलीय विलयन का 1.004 bar वाष्प दाब है। विलेय का मोलर द्रव्यमान क्या है?

**2.16** हेप्टेन एवं ऑक्टेन एक आदर्श विलयन बनाते हैं। 373 K पर दोनों द्रव घटकों के वाष्प दाब क्रमश: 105.2 kPa तथा 46.8 kPa हैं। 26.0 g हेप्टेन एवं 35.0 g ऑक्टेन के मिश्रण का वाष्प दाब क्या होगा?

**2.17** 300 K पर जल का वाष्प दाब 12.3 kPa है। इसमें बने अवाष्पशील विलेय के एक मोलल विलयन का वाष्प दाब ज्ञात कीजिए।

**2.18** 114 g ऑक्टेन में किसी अवाष्पशील विलेय (मोलर द्रव्यमान 40 g $mol^{-1}$) की कितनी मात्रा घोली जाए कि ऑक्टेन का वाष्प दाब घट कर मूल का 80% रह जाए।

**2.19** एक विलयन जिसे एक अवाष्पशील ठोस के 30 g को 90 g जल में विलीन करके बनाया गया है। उसका 298 K पर वाष्प दाब 2.8 kPa है। विलयन में 18 g जल और मिलाया जाता है जिससे नया वाष्प दाब 298 K पर 2.9 kPa हो जाता है। निम्नलिखित की गणना कीजिए।

(i) विलेय का मोलर द्रव्यमान (ii) 298 K पर जल का वाष्प दाब।

**2.20** शक्कर के 5% (द्रव्यमान) जलीय विलयन का हिमांक 271 K है। यदि शुद्ध जल का हिमांक 273.15 K है तो ग्लूकोस के 5% जलीय विलयन के हिमांक की गणना कीजिए।

**2.21** दो तत्व A एवं B मिलकर $AB_2$ एवं $AB_4$ सूत्र वाले दो यौगिक बनाते हैं। 20 g बेन्जीन में घोलने पर 1 g $AB_2$ हिमांक को 2.3 K अवनमित करता है। जबकि 1.0 g $AB_4$ से 1.3 K का अवनमन होता है। बेन्जीन के लिए मोलर अवनमन स्थिरांक 5.1 K kg $mol^{-1}$ है। A एवं B के परमाणवीय द्रव्यमान की गणना कीजिए।

**2.22** 300 K पर 36 g प्रति लीटर सांद्रता वाले ग्लूकोस के विलयन का परासरण दाब 4.98 bar है। यदि इसी ताप पर विलयन का परासरण दाब 1.52 bar हो तो उसकी सांद्रता क्या होगी?



© NCERT not to be republished

**2.23** निम्नलिखित युग्मों में उपस्थित सबसे महत्वपूर्ण अंतरआण्विक आकर्षण बलों का सुझाव दीजिए।

(i) n-हेक्सेन व n-ऑक्टेन (ii) $I_2$ तथा $CCl_4$ (iii) $NaClO_4$ तथा $H_2O$

(iv) मेथेनॉल तथा ऐसीटोन (v) ऐसीटोनाइट्राइल ($CH_3CN$) तथा ऐसीटोन ($C_3H_6O$)

**2.24** विलेय-विलायक आकर्षण के आधार पर निम्नलिखित को n-ऑक्टेन की विलेयता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए– KCl, $CH_3OH$, $CH_3CN$, साइक्लोहेक्सेन।

**2.25** पहचानिए कि निम्नलिखित यौगिकों में से कौन से जल में अत्यधिक विलेय, आंशिक रूप से विलेय तथा अविलेय हैं।

(i) फ़ीनॉल (ii) टॉलूईन (iii) फार्मिक अम्ल

(iv) एथिलीन ग्लाइकॉल (v) क्लोरोफॉर्म (vi) पेन्टेनॉल

**2.26** यदि किसी झील के जल का घनत्व $1.25\ g\ mL^{-1}$ है तथा उसमें 92 g $Na^+$ आयन प्रति किलो जल में उपस्थित हैं। तो झील में $Na^+$ आयन की मोलरता ज्ञात कीजिए।

**2.27** अगर CuS का विलेयता गुणनफल $6 \times 10^{-16}$ है तो जलीय विलयन में उसकी अधिकतम मोलरता ज्ञात कीजिए।

**2.28** जब 6.5 g, ऐस्पिरीन ($C_9H_8O_4$) को 450 g ऐसिटोनाइट्राइल ($CH_3CN$) में घोला जाए तो ऐस्पिरीन का ऐसीटोनाइट्राइल में भार प्रतिशत ज्ञात कीजिए।

**2.29** नैलॉर्फ़ीन ($C_{19}H_{21}NO_3$) जो कि मॉर्फीन जैसी होती है, का उपयोग स्वापक उपभोक्ताओं द्वारा स्वापक छोड़ने से उत्पन्न लक्षणों को दूर करने में किया जाता है। सामान्यतया नैलॉर्फ़ीन की 1.5 mg खुराक दी जाती है। उपरोक्त खुराक के लिए $1.5 \times 10^{-3}$ m जलीय विलयन का कितना द्रव्यमान आवश्यक होगा?

**2.30** बेन्ज़ोइक अम्ल का मेथेनॉल में 0.15 m विलयन बनाने के लिए आवश्यक मात्रा की गणना कीजिए।

**2.31** ऐसीटिक अम्ल, ट्राइक्लोरोऐसीटिक अम्ल एवं ट्राइफ्लुओरो एसीटिक अम्ल की समान मात्रा से जल के हिमांक में अवनमन इनके उपरोक्त दिए गए क्रम में बढ़ता है। संक्षेप में समझाइए।

**2.32** $CH_3$-$CH_2$-CHCl-COOH के 10 g को 250 g जल में मिलाने से होने वाले हिमांक का अवनमन परिकलित कीजिए। ($K_a = 1.4 \times 10^{-3}$, $K_f = 1.86$ K kg $mol^{-1}$)

**2.33** $CH_2FCOOH$ के 19.5 g को 500 g $H_2O$ में घोलने पर जल के हिमांक में $1.0^\circ C$ का अवनमन देखा गया। फ्लुओरोऐसीटिक अम्ल का वान्ट हॉफ गुणक तथा वियोजन स्थिरांक परिकलित कीजिए।

**2.34** 293 K पर जल का वाष्प दाब 17.535 mm Hg है। यदि 25 g ग्लूकोस को 450 g जल में घोलें तो 293 K पर जल का वाष्प दाब परिकलित कीजिए।

**2.35** 298 K पर मेथेन की बेन्जीन पर मोललता का हेनरी स्थिरांक $4.27 \times 10^5$ mm Hg है। 298 K तथा 760 mm Hg दाब पर मेथेन की बेन्जीन में विलेयता परिकलित कीजिए।

**2.36** 100 g द्रव A (मोलर द्रव्यमान 140 g $mol^{-1}$) को 1000 g द्रव B (मोलर द्रव्यमान 180 g $mol^{-1}$) में घोला गया। शुद्ध द्रव B का वाष्प दाब 500 Torr पाया गया। शुद्ध द्रव A का वाष्प दाब तथा विलयन में उसका वाष्प दाब परिकलित कीजिए यदि विलयन का कुल वाष्प दाब 475 Torr हो।

**2.37** 328 K पर शुद्ध ऐसीटोन एवं क्लोरोफॉर्म के वाष्प दाब क्रमशः 741.8 mm Hg तथा 632.8 mm Hg हैं। यह मानते हुए कि संघटन के सम्पूर्ण परास में ये आदर्श विलयन बनाते हैं, $p_{कुल}$, $p_{क्लोरोफार्म}$, तथा $p_{ऐसीटोन}$ को $x_{ऐसीटोन}$ के फलन के रूप में आलेखित कीजिए। मिश्रण के विभिन्न संघटनों के प्रेक्षित प्रायोगिक आंकड़े निम्नलिखित हैं।

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $100 \times (x_{ऐसीटोन})$ | 0 | 11.8 | 23.4 | 36.0 | 50.8 | 58.2 | 64.5 | 72.1 |
| $p_{ऐसीटोन}$ /mm Hg | 0 | 54.9 | 110.1 | 202.4 | 322.7 | 405.9 | 454.1 | 521.1 |
| $p_{क्लोरोफार्म}$ /mm Hg | 632.8 | 548.1 | 469.4 | 359.7 | 257.7 | 193.6 | 161.2 | 120.7 |

उपरोक्त आंकड़ों को भी उसी ग्राफ में आलेखित कीजिए और इंगित कीजिए कि क्या इसमें आदर्श विलयन से धनात्मक अथवा ऋणात्मक विचलन है?





© NCERT not to be republished

**2.38** संघटनों के संपूर्ण परास में बेन्जीन तथा टॉलूईन आदर्श विलयन बनाते हैं। 300 K पर शुद्ध बेन्जीन तथा टॉलूईन का वाष्प दाब क्रमशः 50.71 mm Hg तथा 32.06 mm Hg है। यदि 80 g बेन्जीन को 100 g टॉलूईन में मिलाया जाये तो वाष्प अवस्था में उपस्थित बेन्जीन के मोल-अंश परिकलित कीजिए।

**2.39** वायु अनेक गैसों की मिश्रण है। 298 K पर आयतन में मुख्य घटक ऑक्सीजन और नाइट्रोजन लगभग 20% एवं 79% के अनुपात में हैं। 10 वायुमंडल दाब पर जल वायु के साथ साम्य में है। 298 K पर यदि ऑक्सीजन तथा नाइट्रोजन के हेनरी स्थिरांक क्रमशः $3.30 \times 10^7$ mm तथा $6.51 \times 10^7$ mm है, तो जल में इन गैसों का संघटन ज्ञात कीजिए।

**2.40** यदि जल का परासरण दाब 27°C पर 0.75 वायुमंडल हो तो 2.5 लीटर जल में घुले $CaCl_2$ ($i = 2.47$) की मात्रा परिकलित कीजिए।

**2.41** 2 लीटर जल में 25°C पर $K_2SO_4$ के 25 mg, को घोलने पर बनने वाले विलयन का परासरण दाब, यह मानते हुए ज्ञात कीजिए कि $K_2SO_4$ पूर्णतः वियोजित हो गया है।

## कुछ पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर

**2.1** $C_6H_6$ = 15.28%, $CCl_4$ = 84.72%

**2.2** 0.459, 0.541

**2.3** 0.024 M, 0.03 M

**2.4** 36.964 g

**2.5** 1.5 mol $kg^{-1}$, 1.45 mol $L^{-1}$, 0.0263

**2.9** 23.4 mm Hg

**2.10** 121.67 g

**2.11** 5.077 g

**2.12** 30.96 Pa

© NCERT not to be republished

12087CH03

# एकक 3

# वैद्युतरसायन

## उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप–

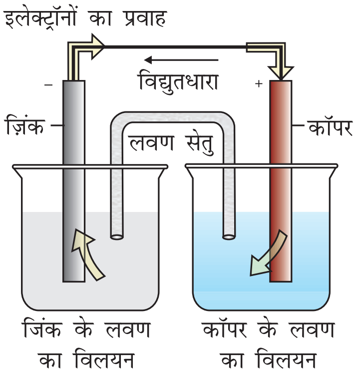
- एक वैद्युतरासायनिक सेल का वर्णन कर सकेंगे एवं गैल्वेनी व वैद्युतअपघटनी सेलों के मध्य विभेद कर सकेंगे;
- गैल्वेनी सेल के emf (वैद्युत वाहक बल) के परिकलन हेतु नेर्न्स्ट समीकरण को अनुप्रयुक्त कर सकेंगे एवं सेल के मानक विभव को परिभाषित कर सकेंगे;
- सेल के मानक विभव, सेल अभिक्रिया की गिब्ज़ ऊर्जा एवं इसके साम्य स्थिरांक में संबंध स्थापित कर सकेंगे;
- आयनिक विलयनों की प्रतिरोधकता ($\rho$), चालकता ($\kappa$) एवं मोलर चालकता ($\Lambda_m$) को परिभाषित कर सकेंगे;
- आयनिक (वैद्युतअपघटनी) एवं इलेक्ट्रॉनिक चालकता में विभेद कर सकेंगे;
- वैद्युतअपघटनी विलयनों की चालकता मापने की विधियों का वर्णन कर सकेंगे एवं उनकी मोलर चालकताओं को परिकलित कर सकेंगे;
- विलयनों की चालकता एवं मोलर चालकता (ग्राम अणुक चालकता) के सांद्रता के साथ परिवर्तन के औचित्य को बता सकेंगे एवं $\Lambda_0$ (शून्य सांद्रता या अनंत तनुता पर मोलर चालकता (ग्राम अणुक चालकता) को परिभाषित कर सकेंगे;
- कोलराऊश नियम को प्रतिपादित कर सकेंगे एवं इसके अनुप्रयोगों को जानेंगे;
- वैद्युतअपघटन के मात्रात्मक पक्ष को समझ सकेंगे;
- कुछ प्राथमिक एवं संचायक बैटरियों एवं ईंधन सेलों की संरचना का वर्णन कर सकेंगे;
- संक्षारण को वैद्युतरासायनिक प्रक्रम के रूप में बता सकेंगे।

*"रासायनिक अभिक्रियाएं विद्युत ऊर्जा उत्पन्न करने के लिए प्रयुक्त की जा सकती हैं। विलोमतः विद्युत ऊर्जा का प्रयोग उन रासायनिक अभिक्रियाओं को क्रियान्वित करने के लिए किया जा सकता है जो स्वतः अग्रसारित नहीं होतीं।"*

वैद्युतरसायन स्वतः प्रवर्तित रासायनिक अभिक्रियाओं में निर्गमित ऊर्जा से विद्युत उत्पादन एवं विद्युतीय ऊर्जा के स्वतः अप्रवर्तित रासायनिक परिवर्तनों में उपयोग का अध्ययन है। यह विषय सैद्धांतिक एवं प्रायोगिक दोनों ही विचारों से उपयोगी है। बहुत सारी धातुएं, सोडियम हाइड्रॉक्साइड, क्लोरीन, फ्लुओरीन एवं अन्य बहुत सारे रसायन, वैद्युतरासायनिक विधियों द्वारा बनाए जाते हैं। बैटरियाँ एवं ईंधन सेल रासायनिक ऊर्जा को वैद्युत ऊर्जा में परिवर्तित करते हैं एवं विभिन्न उपकरणों एवं युक्तियों में व्यापक रूप से उपयोग में लाए जाते हैं। वैद्युतरासायनिक अभिक्रियाएं ऊर्जा प्रगुण (efficent) तथा अल्प प्रदूषक होती हैं, अतः वैद्युतरसायन का अध्ययन कई नई तकनीकों के आविष्कार, जो कि पर्यावरण के लिए सुरक्षित हों, के लिए महत्वपूर्ण है। संवेदी संकेतों का कोशिका से मस्तिष्क या इसके विपरीत दिशा में संचरण एवं कोशिकाओं के मध्य संचार का मूल आधार वैद्युतरासायनिक ही है, अतः वैद्युतरसायन एक अतिविस्तृत एवं अंतरविषयी विषय है। इस एकक में हम केवल इसके कुछ महत्वपूर्ण प्रारंभिक पहलुओं पर विचार करेंगे।

© NCERT not to be republished

## 3.1 वैद्युत रासायनिक सेल



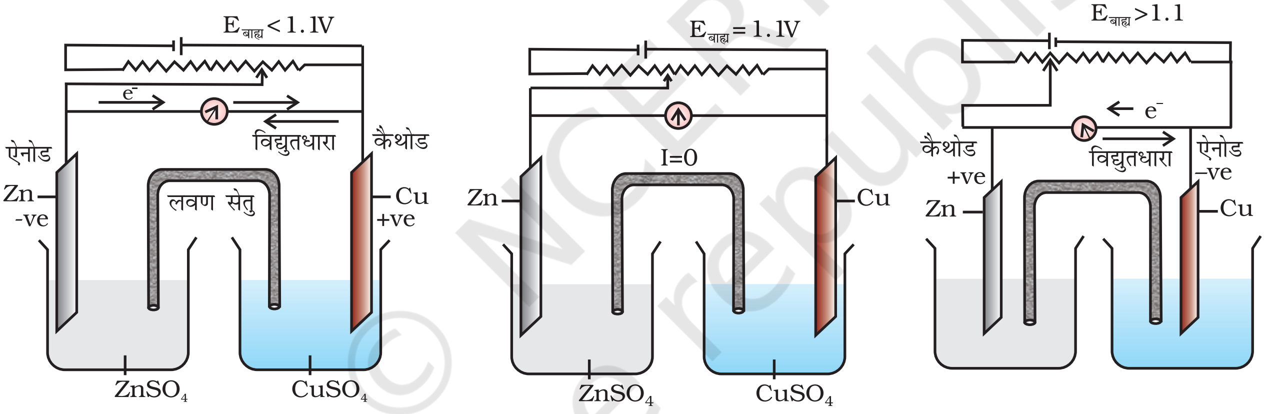

*चित्र 3.1– डेन्यल सेल जिसमें जिंक एवं कॉपर इलेक्ट्रोड अपने-अपने लवणों के विलयनों में निमज्ज हैं।*

कक्षा XI के एकक 8 में हम **डेन्यल सेल** की संरचना एवं कार्यविधि के बारे में पढ़ चुके हैं (चित्र 3.1)। यह सेल निम्नलिखित रेडॉक्स अभिक्रिया में उत्सर्जित रासायनिक ऊर्जा को वैद्युत ऊर्जा में परिवर्तित करती है।

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \qquad (3.1)$$

जब $Zn^{2+}$ तथा $Cu^{2+}$ आयनों की सांद्रता एक इकाई ($1\ mol\ dm^{-3}$)* होती है, तो इसका विद्युतीय विभव 1.1 V होता है। इस प्रकार की युक्ति को **गैल्वैनी** या **वोल्टीय सेल** कहते हैं।

यदि गैल्वैनी सेल में एक विपरीत बाह्य विभव लगाया जाए (चित्र 3.2 क) एवं इसे धीरे-धीरे बढ़ाया जाए, तो हम देखते हैं कि अभिक्रिया तब तक चलती रहती है जब तक कि बाह्य विभव 1.1 V नहीं हो जाता, इस स्थिति में अभिक्रिया पूर्णतः रुक जाती है एवं सेल में विद्युत धारा प्रवाहित नहीं होती। बाह्य विभव में कोई भी अतिरिक्त वृद्धि अभिक्रिया को पुनः परंतु विपरीत दिशा में प्रारंभ कर देती है (चित्र 3.2 ग)। अब यह एक **वैद्युतअपघटनी सेल** के समान कार्य करती है जो कि एक स्वतः अप्रवर्तित रासायनिक अभिक्रिया को विद्युतीय ऊर्जा के उपयोग से प्रारंभ करने की युक्ति है। दोनों ही सेल बहुत महत्वपूर्ण होते हैं एवं हम इनकी कुछ प्रमुख विशेषताओं का अध्ययन आगे के पृष्ठों में करेंगे।




(क) जब $E_{बाह्य} < 1.1$ V

(i) इलेक्ट्रॉनों का प्रवाह जिंक छड़ से कॉपर छड़ की ओर होता है अतः विद्युत धारा कॉपर से जिंक की ओर प्रवाहित होती है।

(ii) ज़िंक ऐनोड पर से घुलता है तथा कॉपर कैथोड पर निक्षेपित होता है।

(ख) जब $E_{बाह्य} = 1.1$V

(i) इलेक्ट्रॉनों अथवा विद्युतधारा का कोई प्रवाह नहीं होता।

(ii) कोई रासायनिक अभिक्रिया नहीं होती।

(ग) जब $E_{बाह्य} > 1.1$V

(i) इलेक्ट्रॉनों का प्रवाह कॉपर से जिंक की ओर तथा विद्युतधारा का प्रवाह ज़िंक से कॉपर की ओर।

(ii) ज़िंक, ज़िंक इलेक्ट्रोड पर निक्षेपित होता है तथा कॉपर, कॉपर इलैक्ट्रोड से घुलता है।

*चित्र 3.2– बाह्य विभव, $E_{बाह्य}$, सेल विभव के विपरीत लगाने पर डेन्यल सेल की कार्य प्रणाली।*

© NCERT not to be republished

* *सुनिश्चित रूप से कहें तो सांद्रता के स्थान पर हमें सक्रियता पद का उपयोग करना चाहिए। यह सांद्रता के अनुक्रमानुपाती होती है। तनु विलयनों में यह सांद्रता के तुल्य होती है। उच्च कक्षाओं में आप इसके बारे में और अध्ययन करेंगे।*

## 3.2 गैल्वैनी सेल

जैसा कि पहले बताया जा चुका है (कक्षा XI, एकक 8), गैल्वैनी सेल एक वैद्युतरासायनिक सेल है जो कि एक स्वत: रेडॉक्स अभिक्रिया की रासायनिक ऊर्जा को विद्युतीय ऊर्जा में रूपांतरित करती है। इस युक्ति में स्वत: रेडॉक्स अभिक्रिया की गिब्ज़ ऊर्जा वैद्युत कार्य में रूपांतरित होती है, जिसको मोटर या अन्य विद्युतीय जुगतों; जैसे–हीटर, पंखा, गीज़र इत्यादि में उपयोग किया जाता है।

डेन्यल सेल, जिसका वर्णन पहले किया जा चुका है, एक ऐसी ही सेल है, जिसमें निम्नलिखित रेडॉक्स अभिक्रिया होती है।

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

यह अभिक्रिया दो अर्ध सेल अभिक्रियाओं का संयोजन है जिनका योग समग्र सेल अभिक्रिया देता है।

(i) $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$ (अपचयन अर्ध अभिक्रिया) (3.2)

(ii) $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$ (ऑक्सीकरण अर्ध अभिक्रिया) (3.3)

ये अभिक्रियाएं डेन्यल सेल के दो भिन्न भागों में होती हैं। अपचयन अर्ध अभिक्रिया कॉपर इलैक्ट्रोड पर होती है जबकि ऑक्सीकरण अर्ध अभिक्रिया ज़िंक इलैक्ट्रोड पर होती है। सेल के ये दो भाग, **अर्ध सेल** या **रेडॉक्स युग्म** भी कहलाते हैं। कॉपर इलैक्ट्रोड को अपचयन अर्ध सेल एवं ज़िंक इलैक्ट्रोड को ऑक्सीकरण अर्ध सेल भी कहा जा सकता है।

हम विभिन्न अर्ध सेलों के संयोजन से डेन्यल सेल जैसी असंख्य गैल्वैनी सेलों की रचना कर सकते हैं। प्रत्येक अर्ध सेल में धात्विक इलैक्ट्रोड वैद्युतअपघट्य में निमज्ज (डूबा) रहता है। दोनों अर्ध सेल बाहर से एक वोल्टमीटर एवं एक स्विच के माध्यम से धात्विक तार द्वारा जुड़े रहते हैं। दोनों अर्ध सेलों के वैद्युतअपघट्य चित्र 3.1 में दिखाए गए लवण सेतु द्वारा जुड़े रहते हैं। कभी-कभी दोनों ही इलैक्ट्रोड एक ही वैद्युतअपघट्य में निमज्ज रहते हैं एवं ऐसी स्थितियों में लवण सेतु की आवश्यकता नहीं होती।

प्रत्येक इलैक्ट्रोड–वैद्युतअपघट्य अंतरापृष्ठ पर धात्विक आयनों की प्रवृत्ति विलयन से निकलकर धात्विक इलैक्ट्रोड पर जमा होने की होती है जिससे कि यह धनावेशित हो सके। उसी समय इलैक्ट्रोड की धातु के परमाणुओं की विलयन में आयनों के रूप में जाने एवं इलैक्ट्रोड पर इलैक्ट्रॉन छोड़ने की प्रवृत्ति होती है जिससे कि यह ऋणावेशित हो सके। साम्यावस्था पर आवेशों का पृथक्करण हो जाता है एवं दोनों विपरीत अभिक्रियाओं की प्रकृति के अनुसार इलैक्ट्रोड विलयन के सापेक्ष धनात्मक या ऋणात्मक आवेशित हो जाता है। इलैक्ट्रोड एवं वैद्युतअपघट्य के मध्य विभवांतर उत्पन्न हो जाता है जिसे **इलैक्ट्रोड विभव** कहते हैं।

जब अर्ध सेल अभिक्रिया में प्रयुक्त सभी स्पीशीज़ की सांद्रता केवल एक इकाई होती है तो इलैक्ट्रोड विभव को **मानक इलैक्ट्रोड विभव** कहते हैं। IUPAC के नियमानुसार मानक **अपचयन विभव को अब मानक इलैक्ट्रोड विभव कहा जाता है।** गैल्वैनी सेल की वह अर्ध सेल, जिसमें ऑक्सीकरण होता है, **ऐनोड** कहलाती है एवं विलयन के सापेक्ष इसका विभव ऋणात्मक होता है। दूसरी अर्ध सेल जिसमें अपचयन होता है, **कैथोड** कहलाती है एवं इसका विभव विलयन के सापेक्ष धनात्मक होता है। इस प्रकार दोनों इलैक्ट्रोडों के मध्य एक विभवांतर होता है एवं जैसे ही स्विच चालू (ऑन) स्थिति में होता है, इलैक्ट्रॉन ऋणात्मक इलैक्ट्रोड से धनात्मक इलैक्ट्रोड की ओर प्रवाहित होने लगते हैं। विद्युतधारा के प्रवाह की दिशा इलैक्ट्रॉनों के प्रवाह की दिशा के विपरीत होती है।





© NCERT not to be republished

गैल्वैनी सेल के दोनों इलैक्ट्रोडों के बीच विभवांतर ***सेल विभव*** कहलाता है एवं इसे वोल्ट में मापते हैं। ***सेल विभव*** कैथोड एवं ऐनोड के इलैक्ट्रोड विभवों (अपचयन विभव) का अंतर होता है। इसे ***सेल वैद्युत वाहक बल*** (emf) कहा जाता है। इस समय सेल में से कोई धारा प्रवाहित नहीं हो रही होती। अब यह स्वीकृत परिपाटी है कि गैल्वैनी सेल को लिखते समय हम ऐनोड को बायीं ओर एवं कैथोड को दायीं ओर लिखते हैं। गैल्वैनी सेल को लिखने के लिए साधारणतया धातु एवं वैद्युतअपघट्य के मध्य एक ऊर्ध्वाधर रेखा खींचकर एवं दो वैद्युतअपघट्यों को, यदि वह लवण सेतु द्वारा जुड़े हुए हों तो उनके मध्य दो ऊर्ध्वाधर रेखाएं खींचकर, लिखा जाता है। इस परिपाटी के अनुसार लिखे सेल का emf धनात्मक होता है एवं दायीं ओर के अर्ध सेल के विभव से बायीं ओर के अर्ध सेल के विभव को घटाकर दिया जाता है जैसे कि–

$$E_{\text{सेल}} = E_{\text{दायाँ}} - E_{\text{बायाँ}}$$

इसे निम्नलिखित उदाहरण द्वारा समझाया गया है–

**सेल अभिक्रिया –**

$$Cu(s) + 2Ag^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,Ag(s) \quad (3.4)$$

**अर्ध सेल अभिक्रियाएं –**

कैथोड (*अपचयन*) $2Ag^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2Ag(s)$ (3.5)

ऐनोड (*ऑक्सीकरण*) $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$ (3.6)

यह देखा जा सकता है कि अभिक्रिया समीकरण (3.5) एवं अभिक्रिया समीकरण (3.6) का योग समीकरण (3.4) देता है एवं सिल्वर इलैक्ट्रोड कैथोड की तरह तथा कॉपर इलैक्ट्रोड ऐनोड की तरह कार्य करता है। सेल को निम्न प्रकार से निरूपित किया जा सकता है–

$Cu(s)|Cu^{2+}(aq)||Ag^+(aq)|Ag(s)$

एवं हम पाते हैं कि $E_{(\text{सेल})} = E_{(\text{दायाँ})} - E_{(\text{बायाँ})} = E_{Ag^+/Ag} - E_{Cu^{2+}/Cu}$ (3.7)

### 3.2.1 इलैक्ट्रोड विभव का मापन

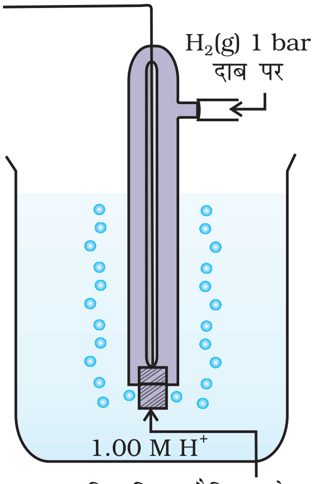
अकेले अर्ध सेल के विभव का मापन नहीं किया जा सकता। हम केवल दो अर्ध सेलों के विभवों में अंतर को माप सकते हैं इससे सेल का emf प्राप्त होता है। यदि हम स्वेच्छा से एक इलैक्ट्रोड (अर्ध सेल) का विभव चयनित कर लें तो इसके सापेक्ष दूसरे अर्ध सेल का विभव ज्ञात किया जा सकता है। परिपाटी के अनुसार मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड नामक अर्ध सेल को (चित्र 3.3) $Pt(s)|H_2(g)|H^+(aq)$ द्वारा निरूपित किया जाता है, इसका विभव निम्नलिखित अभिक्रिया के संगत समस्त तापों पर, शून्य निर्दिष्ट किया गया है–

$$H^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g)$$

मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड में प्लैटिनम ब्लैक से लेपित प्लैटिनम इलैक्ट्रोड होता है। इलैक्ट्रोड अम्लीय विलयन में निमज्जित होता है एवं इस पर शुद्ध हाइड्रोजन गैस बुद-बुद की जाती है। हाइड्रोजन की अपचित एवं आक्सीकृत दोनों अवस्थाओं की सांद्रता, इकाई मान पर स्थिर रखी जाती है (चित्र 3.3)। इसका अर्थ है कि विलयन में हाइड्रोजन गैस का दाब 1 bar एवं हाइड्रोजन आयन की सांद्रता एक मोलर होती है।



© NCERT not to be republished



*चित्र 3.3– मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड (SHE)*

हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड को ऐनोड (संदर्भ अर्ध सेल) तथा किसी दूसरी सेल को कैथोड के स्थान पर लेकर बनाई गई एक सेल जिसे– मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड‖ दूसरीअर्ध सेल लिखा जा सकता है, का 298K पर emf, दूसरी अर्ध सेल के अपचयन विभव का मान देता है। यदि दाहिनी ओर वाले अर्ध सेल की अपचित एवं ऑक्सीकृत स्पीशीज़ की सांद्रताएं इकाई हों तो उपरोक्त सेल का विभव, दाहिनी ओर के अर्ध सेल के मानक विभव, $E^{\ominus}_{(R)}$, के बराबर होता है।

$$E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = E^{\ominus}_{(R)} - E^{\ominus}_{(L)}$$

जहाँ $E^{\ominus}_{(\text{सेल})}$ सेल का मानक विभव एवं $E^{\ominus}_{(R)}$ तथा $E^{\ominus}_{(L)}$ क्रमशः दाहिनी एवं बाईं ओर की अर्ध सेलों के मानक इलैक्ट्रोड विभव हैं।

चूँकि मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड का विभव $E^{\ominus}_{(L)}$ शून्य होता है अतः

$$E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = E^{\ominus}_{(R)} - 0 = E^{\ominus}_{(R)}$$

निम्नलिखित सेल का मापित emf 0.34 V है जो कि निम्नलिखित अर्ध सेल अभिक्रिया का मानक इलैक्ट्रोड विभव भी है।

सेल–

$$Pt(s) \,|\, H_2(g, 1\ bar) \,|\, H^+(aq, 1\ M) \,\|\, Cu^{2+}(aq, 1\ M) \,|\, Cu$$

अर्ध सेल अभिक्रिया–

$$Cu^{2+}(aq, 1M) + 2\,e^- \rightarrow Cu(s)$$

इसी प्रकार, निम्नलिखित सेल का मापित emf –0.76 V है जो कि निम्नलिखित अर्ध सेल अभिक्रिया के मानक इलैक्ट्रोड विभव के संगत हैं।

सेल–

$$Pt(s) \,|\, H_2(g, 1\ bar) \,|\, H^+(aq, 1\ M) \,\|\, Zn^{2+}(aq, 1M) \,|\, Zn$$

अर्ध सेल अभिक्रिया–

$$Zn^{2+}(aq, 1\ M) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$$

प्रथम स्थिति में मानक इलैक्ट्रोड विभव का धनात्मक मान इंगित करता है कि $Cu^{2+}$ आयन $H^+$ आयनों की तुलना में आसानी से अपचित हो जाते हैं। इसका विपरीत प्रक्रम संभव नहीं होता अर्थात् उपरोक्त वर्णित मानक परिस्थितियों में हाइड्रोजन आयन Cu को ऑक्सीकृत नहीं कर सकते (अथवा हम यह भी कह सकते हैं कि हाइड्रोजन गैस कॉपर आयनों को अपचित कर सकती है) इसलिए Cu(s), HCl में नहीं घुलता है। नाइट्रिक अम्ल में यह नाइट्रेट आयनों से ऑक्सीकृत होता है न कि हाइड्रोजन आयनों से। दूसरी स्थिति में मानक इलैक्ट्रोड विभव का ऋणात्मक मान इंगित करता है कि हाइड्रोजन आयन ज़िंक को ऑक्सीकृत कर सकते हैं (या ज़िंक हाइड्रोजन आयनों को अपचित कर सकता है)।

इस परिपाटी के परिप्रेक्ष्य में चित्र 3.1 में प्रस्तुत डेन्यल सेल की अर्ध अभिक्रियाओं को निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है–

बायाँ इलैक्ट्रोड– $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq, 1\ M) + 2\,e^-$

दायाँ इलैक्ट्रोड– $Cu^{2+}(aq, 1\ M) + 2\,e^- \rightarrow Cu(s)$



2022-23

© NCERT not to be republished

सेल की समग्र अभिक्रिया उपरोक्त अभिक्रियाओं का योग होती है। अर्थात्

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

$$\text{सेल का emf} = E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = E^{\ominus}_{(R)} - E^{\ominus}_{(L)}$$

$$E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 0.34V - (-0.76)V = 1.10\ V$$

कभी-कभी प्लैटिनम एवं स्वर्ण जैसी धातुएं अक्रिय इलैक्ट्रोड के रूप में प्रयुक्त होती हैं। वे अभिक्रिया में भाग नहीं लेतीं, परंतु ऑक्सीकरण एवं अपचयन अभिक्रियाओं के लिए एवं इलैक्ट्रॉनों के चालन के लिए अपनी सतह प्रदान करती हैं। उदाहरण के लिए निम्नलिखित अर्ध सेलों में Pt का उपयोग होता है–

हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड– $Pt(s)|H_2(g)|\ H^+(aq)$

जिसकी अर्ध अभिक्रिया है– $H^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2(g)$

ब्रोमीन इलैक्ट्रोड– $Pt(s)|Br_2(aq)|\ Br^-(aq)$

जिसकी अर्ध अभिक्रिया है– $\frac{1}{2} Br_2(aq) + e^- \rightarrow Br^-(aq)$

मानक इलैक्ट्रोड विभव बहुत महत्वपूर्ण है एवं हम इनसे कई महत्वपूर्ण सूचनाएं प्राप्त कर सकते हैं। कुछ चयनित अर्ध सेल अपचयन अभिक्रियाओं के लिए मानक इलैक्ट्रोड विभव के मान सारणी 3.1 में दिए गए हैं। यदि किसी इलैक्ट्रोड का मानक इलैक्ट्रोड विभव शून्य से अधिक होता है तो इसकी अपचित अवस्था हाइड्रोजन गैस से अधिक स्थायी होती है। इसी प्रकार से, यदि मानक इलैक्ट्रोड विभव ऋणात्मक होता है तो हाइड्रोजन गैस उस स्पीशीज़ की अपचित अवस्था से अधिक स्थायी होती है। यह देखा जा सकता है कि सारणी में फ्लुओरीन का मानक इलैक्ट्रोड विभव उच्चतम है। यह इंगित करता है कि फ्लुओरीन गैस ($F_2$) की फ्लुओराइड आयन ($F^-$) में अपचित होने की प्रवृत्ति अधिकतम है। अत: फ्लुओरीन गैस प्रबलतम ऑक्सीकारक है एवं फ्लुओराइड आयन दुर्बलतम अपचायक है। लीथियम का इलैक्ट्रोड विभव न्यूनतम है, यह इंगित करता है कि लीथियम आयन दुर्बलतम ऑक्सीकारक है जबकि लीथियम धातु जलीय विलयनों में प्रबलतम अपचायक है। यह देखा जा सकता है कि सारणी 3.1 में जब हम ऊपर से नीचे की ओर जाते हैं तो मानक इलैक्ट्रोड विभव कम होता जाता है एवं इसी के साथ अभिक्रिया के बायीं ओर की स्पीशीज़ की ऑक्सीकारक क्षमता बढ़ती है तथा दायीं ओर के स्पीशीज़ की अपचयन क्षमता बढ़ती है। वैद्युत रासायनिक सेलों का व्यापक उपयोग विलयनों की pH ज्ञात करने में, विलेयता गुणनफल, साम्यावस्था स्थिरांक तथा अन्य ऊष्मागतिकीय गुणों एवं विभवमितीय अनुमापनों में होता है।

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**3.1** निकाय $Mg^{2+}|Mg$ का मानक इलैक्ट्रोड विभव आप किस प्रकार ज्ञात करेंगे?

**3.2** क्या आप एक ज़िंक के पात्र में कॉपर सल्फेट का विलयन रख सकते हैं?

**3.3** मानक इलैक्ट्रोड विभव की तालिका का निरीक्षण कर तीन ऐसे पदार्थ बताइए जो अनुकूल परिस्थितियों में फेरस आयनों को ऑक्सीकृत कर सकते हैं।





© NCERT not to be republished

**सारणी 3.1– 298 K पर मानक इलैक्ट्रोड विभव**

आयन जलीय स्पीशीज़ के रूप में, एवं जल द्रव के रूप में उपस्थित है; गैस एवं ठोस क्रमश: g एवं s से दर्शाये गए हैं।

| अभिक्रिया (आक्सीकृत अवस्था +ne⁻ → अपचित अवस्था) | | $E^{\ominus}/V$ |
|---|---|---|
| $F_2(g) + 2e^-$ | $\rightarrow 2F^-$ | 2.87 |
| $Co^{3+} + e^-$ | $\rightarrow Co^{2+}$ | 1.81 |
| $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$ | $\rightarrow 2H_2O$ | 1.78 |
| $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$ | $\rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ | 1.51 |
| $Au^{3+} + 3e^-$ | $\rightarrow Au(s)$ | 1.40 |
| $Cl_2(g) + 2e^-$ | $\rightarrow 2Cl^-$ | 1.36 |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$ | $\rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | 1.33 |
| $O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$ | $\rightarrow 2H_2O$ | 1.23 |
| $MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^-$ | $\rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$ | 1.23 |
| $Br_2 + 2e^-$ | $\rightarrow 2Br^-$ | 1.09 |
| $NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$ | $\rightarrow NO(g) + 2H_2O$ | 0.97 |
| $2Hg^{2+} + 2e^-$ | $\rightarrow Hg_2^{2+}$ | 0.92 |
| $Ag^+ + e^-$ | $\rightarrow Ag(s)$ | 0.80 |
| $Fe^{3+} + e^-$ | $\rightarrow Fe^{2+}$ | 0.77 |
| $O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$ | $\rightarrow H_2O_2$ | 0.68 |
| $I_2 + 2e^-$ | $\rightarrow 2I^-$ | 0.54 |
| $Cu^+ + e^-$ | $\rightarrow Cu(s)$ | 0.52 |
| $Cu^{2+} + 2e^-$ | $\rightarrow Cu(s)$ | 0.34 |
| $AgCl(s) + e^-$ | $\rightarrow Ag(s) + Cl^-$ | 0.22 |
| $AgBr(s) + e^-$ | $\rightarrow Ag(s) + Br^-$ | 0.10 |
| **$2H^+ + 2e^-$** | **$\rightarrow H_2(g)$** | **0.00** |
| $Pb^{2+} + 2e^-$ | $\rightarrow Pb(s)$ | –0.13 |
| $Sn^{2+} + 2e^-$ | $\rightarrow Sn(s)$ | –0.14 |
| $Ni^{2+} + 2e^-$ | $\rightarrow Ni(s)$ | –0.25 |
| $Fe^{2+} + 2e^-$ | $\rightarrow Fe(s)$ | –0.44 |
| $Cr^{3+} + 3e^-$ | $\rightarrow Cr(s)$ | –0.74 |
| $Zn^{2+} + 2e^-$ | $\rightarrow Zn(s)$ | –0.76 |
| $2H_2O + 2e^-$ | $\rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$ | –0.83 |
| $Al^{3+} + 3e^-$ | $\rightarrow Al(s)$ | –1.66 |
| $Mg^{2+} + 2e^-$ | $\rightarrow Mg(s)$ | –2.36 |
| $Na^+ + e^-$ | $\rightarrow Na(s)$ | –2.71 |
| $Ca^{2+} + 2e^-$ | $\rightarrow Ca(s)$ | –2.87 |
| $K^+ + e^-$ | $\rightarrow K(s)$ | –2.93 |
| $Li^+ + e^-$ | $\rightarrow Li(s)$ | –3.05 |

(बाईं ओर ऊपर की ओर तीर: बढ़ती हुई आक्सीकारक क्षमता; दाईं ओर नीचे की ओर तीर: बढ़ती हुई अपचायक क्षमता)

1. *ऋणात्मक $E^{\ominus}$ का अर्थ है कि रेडॉक्स युग्म $H^+/H_2$ युग्म की तुलना में प्रबल अपचायक है।*
2. *धनात्मक $E^{\ominus}$ का अर्थ है कि रेडॉक्स युग्म $H^+/H_2$ युग्म की तुलना में दुर्बल अपचायक है।*



© NCERT not to be republished

## 3.3 नेर्नस्ट समीकरण

पूर्व खंड में हमने माना है कि इलैक्ट्रोड अभिक्रिया में प्रयुक्त समस्त स्पीशीज़ की मोलर सांद्रता एक इकाई है। आवश्यक नहीं कि यह हमेशा सत्य हो। नेर्नस्ट ने दर्शाया कि इलैक्ट्रोड अभिक्रिया–

$$M^{n+}(aq) + ne^- \rightarrow M(s)$$

के लिए किसी भी सांद्रता पर मानक हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड के सापेक्ष मापा गया इलैक्ट्रोड विभव निम्न प्रकार निरूपित किया जा सकता है–

$$E_{(M^{n+}/M)} = E^{\ominus}_{(M^{n+}/M)} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M(s)]}{[M^{n+}(aq)]}$$

चूँकि M(s) की सांद्रता, इकाई मानी जाती है, इसलिए–

$$E_{(M^{n+}/M)} = E^{\ominus}_{(M^{n+}/M)} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[M^{n+}(aq)]} \tag{3.8}$$

$E^{\ominus}_{(M^{n+}/M)}$ को पहले ही परिभाषित किया जा चुका है, R गैस स्थिरांक (8.314 $JK^{-1}\,mol^{-1}$) है, F फैराडे स्थिरांक (96487 C $mol^{-1}$) है, $T$ केल्विन में ताप क्रम है एवं $[M^n(aq)]$, $[M^{n+}(aq)^+]$ स्पीसीज़ की मोलर सांद्रता है–

डेन्यल सेल में $Cu^{2+}$ एवं $Zn^{2+}$ आयनों की किसी भी सांद्रता के लिए हम लिखते हैं–

**कैथोड के लिए–**

$$E_{(Cu^{2+}/Cu)} = E^{\ominus}_{(Cu^{2+}/Cu)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Cu^{2+}(aq)]} \tag{3.9}$$

**ऐनोड के लिए–**

$$E_{(Zn^{2+}/Zn)} = E^{\ominus}_{(Zn^{2+}/Zn)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{Zn^{2+}(aq)} \tag{3.10}$$

**सेल विभव–**

$$E_{(\text{सेल})} = E_{(Cu^{2+}/Cu)} - E_{(Zn^{2+}/Zn)}$$

$$= E^{\ominus}_{(Cu^{2+}/Cu)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{Cu^{2+}(aq)} - E^{\ominus}_{(Zn^{2+}/Zn)} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{Zn^{2+}(aq)}$$

$$= E^{\ominus}_{(Cu^{2+}/Cu)} - E^{\ominus}_{(Zn^{2+}/Zn)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{Cu^{2+}(aq)} - \ln \frac{1}{Zn^{2+}(aq)}$$

$$E_{(\text{सेल})} = E^{\ominus}_{(\text{सेल})} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \tag{3.11}$$

यह देखा जा सकता है कि $E_{(\text{सेल})}$ दोनों आयनों, $Cu^{2+}$ एवं $Zn^{2+}$ की सांद्रता पर निर्भर करता है। यह $Cu^{2+}$ आयनों की सांद्रता बढ़ाने पर बढ़ता है एवं $Zn^{2+}$ आयनों की सांद्रता बढ़ाने पर घटता है।

© NCERT not to be republished

समीकरण 3.11 में प्राकृतिक लघुगणक के आधार को 10 में रूपांतरित करने पर एवं $R$, $F$ के मान रखने पर, एवं $T = 298$ K पर यह निम्न प्रकार से बदल जाती है–

$$E_{(\text{सेल})} = E^{\ominus}_{(\text{सेल})} - \frac{0.059}{2}\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \qquad (3.12)$$

दोनों इलैक्ट्रोडों के लिए इलैक्ट्रॉनों की संख्या ($n$) समान होनी चाहिए, अत: निम्नलिखित सेल–

$Ni(s)|Ni^{2+}(aq)||Ag^{+}(aq)|Ag$ के लिए नेर्न्स्ट समीकरण निम्न प्रकार से लिखी जा सकती है–

$$E_{(\text{सेल})} = E^{\ominus}_{(\text{सेल})} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{[Ni^{2+}]}{[Ag^{+}]^2}$$

एवं एक सामान्य वैद्युतरासायनिक अभिक्रिया–

$$a\,A + bB \xrightarrow{ne^-} cC + dD$$

के लिए नेर्न्स्ट समीकरण निम्न प्रकार से लिखी जा सकती है–

$$E_{(\text{सेल})} = E^{\ominus}_{(\text{सेल})} - \frac{RT}{nF}\ln Q$$

$$= E^{\ominus}_{(\text{सेल})} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \qquad (3.13)$$

**उदाहरण 3.1** निम्नलिखित अभिक्रिया वाले सेल को निरूपित कीजिए।

$$Mg(s) + 2Ag^{+}(0.0001M) \rightarrow Mg^{2+}(0.130M) + 2Ag(s)$$

इसके $E_{(\text{सेल})}$ का परिकलन कीजिए यदि $E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 3.17$ V हो।

**हल** दी गई अभिक्रिया वाले सेल को निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है–

$$Mg|Mg^{2+}(0.130M)||Ag^{+}(0.0001M)|Ag$$

$$E_{(\text{सेल})} = E^{\ominus}_{(\text{सेल})} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{Mg^{2+}}{Ag^{+\ \ 2}}$$

$$= 3.17\text{ V} - \frac{0.059\text{ V}}{2}\log\frac{0.130}{(0.0001)^2} = 3.17\text{ V} - 0.21\text{V} = 2.96\text{ V}$$

### 3.3.1 नेर्न्स्ट समीकरण से साम्य स्थिरांक

यदि डेन्यल सेल (चित्र 3.1) में परिपथ को बंद कर दिया जाए तो निम्न अभिक्रिया होती है–

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \qquad (3.1)$$

जैसे-जैसे समय गुजरता है $Zn^{2+}$ आयनों की सांद्रता बढ़ती जाती है जबकि $Cu^{2+}$ आयनों की सांद्रता घटती जाती है। इसी समय सेल की वोल्टता, जिसे वोल्टमीटर द्वारा पढ़ा जा सकता है, घटती जाती है। कुछ समय पश्चात् $Cu^{2+}$ एवं $Zn^{2+}$ आयनों की सांद्रता स्थिर





© NCERT not to be republished

हो जाती है एवं वोल्टमीटर शून्य पठनांक दर्शाता है। यह इंगित करता है कि अभिक्रिया में साम्य स्थापित हो चुका है। इस अवस्था में नेर्न्स्ट समीकरण को निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है–

$$E_{(\text{सेल})} = 0 = E^{\ominus}_{(\text{सेल})} - \frac{2.303RT}{2F}\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

या $$E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = \frac{2.303RT}{2F}\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

परंतु साम्यावस्था पर,

$\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = K_c$ अभिक्रिया (3.1) के लिए

अतः T = 298K पर उपरोक्त समीकरण को निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है–

$$E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = \frac{0.059\ V}{2}\log K_C = 1.1\ V \qquad (E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 1.1V)$$

$$\log K_C = \frac{(1.1V \times 2)}{0.059\ V} = 37.288$$

$K_C = 2 \times 10^{37}$ (298K पर)

सामान्य रूप में,

$$E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = \frac{2.303RT}{nF}\log K_C \qquad (3.14)$$

समीकरण, (3.14) सेल के मानक विभव एवं साम्य स्थिरांक के बीच संबंध दर्शाती है। इस प्रकार अभिक्रिया के लिए **साम्य स्थिरांक**, जिसे अन्य प्रकार मापना संभव नहीं है, सेल के संगत $E^{\ominus}$ मान से परिकलित किया जा सकता है।

**उदाहरण 3.2** निम्नलिखित अभिक्रिया का साम्य स्थिरांक परिकलित कीजिए–

$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

$$E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 0.46\ V$$

**हल**

$$E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = \frac{0.059\ V}{2}\log K_C = 0.46\ V$$

या $$\log K_C = \frac{0.46\ V \times 2}{0.059\ V} = 15.6$$

$K_C = 3.92 \times 10^{15}$

### 3.3.2 वैद्युतरासायनिक सेल अभिक्रिया की गिब्ज़ ऊर्जा

एक सेकंड में किया गया विद्युतीय कार्य कुल प्रवाहित आवेश एवं विद्युतीय विभव के गुणनफल के बराबर होता है। यदि हम गैल्वैनी सेल से अधिकतम कार्य लेना चाहते हैं तो आवेश का प्रवाह उत्क्रमणीय करना होगा। गैल्वैनी सेल के द्वारा किया गया उत्क्रमणीय कार्य गिब्ज़ ऊर्जा में कमी के बराबर होता है। अतः यदि सेल का emf, $E$ प्रवाहित आवेश $nF$



© NCERT not to be republished

एवं अभिक्रिया की गिब्ज़ ऊर्जा, $\Delta_r G$ हो, तब

$$\Delta_r G = -nFE_{(\text{सेल})} \quad (3.15)$$

यह स्मरण रहे कि $E_{(\text{सेल})}$ एक स्वतंत्र प्राचल है, लेकिन $\Delta_r G$ एक मात्रात्मक ऊष्मागतिकीय गुणधर्म है जिसका मान '$n$' पर निर्भर करता है। इस प्रकार निम्नलिखित अभिक्रिया–

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \text{ के लिए} \quad (3.1)$$

$$\Delta_r G = -2FE_{(\text{सेल})}$$

तथा अभिक्रिया

$$2\,Zn\,(s) + 2\,Cu^{2+}(aq) \longrightarrow 2\,Zn^{2+}(aq) + 2\,Cu(s)$$

के लिए, $\Delta_r G = -4FE_{(\text{सेल})}$

यदि समस्त अभिक्रियाकारी स्पीशीज़ की सांद्रता एक इकाई हो, तब

$E_{(\text{सेल})} = E^{\ominus}_{(\text{सेल})}$ अतः

$$\Delta_r G^{\ominus} = -nFE^{\ominus}_{(\text{सेल})} \quad (3.16)$$

इस प्रकार $E^{\ominus}_{(\text{सेल})}$ के मापन से हम एक महत्वपूर्ण ऊष्मागतिकीय राशि, अभिक्रिया की मानक गिब्ज़ ऊर्जा $\Delta_r G^{\ominus}$, प्राप्त कर सकते हैं। $\Delta_r G^{\ominus}$ से हम निम्न समीकरण द्वारा साम्य स्थिरांक का परिकलन कर सकते हैं।

$$\Delta_r G^{\ominus} = -RT \ln K$$

**उदाहरण 3.3** डेन्यल सेल के लिए मानक इलैक्ट्रोड विभव 1.1 V है। निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए मानक गिब्ज़ ऊर्जा का परिकलन कीजिए।

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

**हल** $\Delta_r G^{\ominus} = -nFE^{\ominus}_{(\text{सेल})}$

उपरोक्त समीकरण में $n$ का मान 2 है। $F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$ एवं $E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 1.1$ V अतः

$$\Delta_r G^{\ominus} = -2 \times 1.1 \text{ V} \times 96487 \text{ C mol}^{-1} = -21227 \text{ J mol}^{-1} = -212.27 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**3.4** pH = 10 के विलयन के संपर्क वाले हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड के विभव का परिकलन कीजिए।

**3.5** एक सेल के emf का परिकलन कीजिए, जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है। दिया गया है $E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 1.05$ V

$$Ni(s) + 2Ag^{+}\,(0.002\text{ M}) \rightarrow Ni^{2+}\,(0.160\text{ M}) + 2Ag(s)$$

**3.6** एक सेल जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है– $2Fe^{3+}(aq) + 2I^{-}(aq) \rightarrow 2Fe^{2+}(aq) + I_2(s)$ का 298 K ताप पर $E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 0.236$ V है। सेल अभिक्रिया की मानक गिब्ज़ ऊर्जा एवं साम्य स्थिरांक का परिकलन कीजिए।





© NCERT not to be republished

## 3.4 वैद्युतअपघटनी विलयनों का चालकत्व

विद्युत के वैद्युतअपघटनी विलयनों में चालकत्व पर विचार करने से पूर्व कुछ पदों को परिभाषित करना आवश्यक है। विद्युतीय प्रतिरोध को प्रतीक 'R' से निरूपित किया जाता है एवं इसे ओम [ohm (Ω)] में मापा जाता है जो कि SI इकाइयों में $(kg\,m^2)/(S^3\,A^2)$ के तुल्य है। इसे ह्वीटस्टोन सेतु की सहायता से मापा जा सकता है जिससे आप भौतिक विज्ञान के अध्ययन में परिचित हो चुके हैं। किसी भी वस्तु का विद्युतीय प्रतिरोध उसकी लंबाई $l$ के अनुक्रमानुपाती एवं अनुप्रस्थ काट क्षेत्रफल $A$ के प्रतिलोमानुपाती होता है। अर्थात्

$$R \propto \frac{l}{A} \text{ or } R = \rho\,\frac{l}{A} \tag{3.17}$$

समानुपाती स्थिरांक ρ (ग्रीक, रो, rho) को **प्रतिरोधकता** (विशिष्ट प्रतिरोध) कहते हैं। इसकी SI इकाई ओम मीटर (Ωm) है तथा अधिकांशत: इसका अपवर्तक ओम सेंटीमीटर (Ω cm) भी उपयोग में लिया जाता है। चूँकि IUPAC ने विशिष्ट प्रतिरोध के **स्थान पर प्रतिरोधकता पद की अनुशंसा की है, अत: पुस्तक के आगे के पृष्ठों में हम प्रतिरोधकता पद का ही उपयोग करेंगे।** भौतिक रूप में किसी पदार्थ की प्रतिरोधकता उसका वह प्रतिरोध है जब यह एक मीटर लंबा हो एवं इसका अनुप्रस्थ काट का क्षेत्रफल $1\ m^2$ हो। यह देखा जा सकता है कि–

$$1\ \Omega\ m = 100\ \Omega\ cm \text{ या } 1\ \Omega\ cm = 0.01\ \Omega\ m$$

प्रतिरोध $R$ का व्युत्क्रम, **चालकत्व** (conductance), $G$ कहलाता है एवं हम निम्न संबंध प्राप्त करते हैं–

$$G = \frac{1}{R} = \frac{A}{\rho l} = \kappa\frac{A}{l} \tag{3.18}$$

चालकत्व का SI मात्रक सीमेन्ज़ है जिसे प्रतीक 'S' से निरूपित किया जाता है एवं यह $ohm^{-1}$ (या mho) या $\Omega^{-1}$ के तुल्य है। प्रतिरोधकता का प्रतिलोम, **चालकता (विशिष्ट चालकत्व)** कहलाता है जिसे प्रतीक κ (ग्रीक शब्द कॉपा) से प्रदर्शित करते हैं। IUPAC ने विशिष्ट चालकत्व के स्थान पर चालकता शब्द की अनुशंसा की है, अत: आगे पुस्तक में हम चालकता शब्द का ही उपयोग करेंगे। चालकता के SI मात्रक $S\,m^{-1}$ है परंतु प्राय: κ, को $S\,cm^{-1}$ में व्यक्त किया जाता है। किसी पदार्थ की $S\,m^{-1}$ में चालकता इसका वह चालकत्व है, जब यह 1m लंबा हो एवं इसका अनुप्रस्थ काट क्षेत्रफल $1m^2$ हो। यह ध्यान रहे कि $1\ S\,cm^{-1} = 100\ S\,m^{-1}$।

सारणी 3.2 से यह देखा जा सकता है कि चालकता के मान में काफी भिन्नता होती है एवं यह पदार्थ की प्रकृति पर निर्भर करती है। यह उस ताप व दाब पर भी निर्भर करती है जिस पर इसका मापन किया जाता है। चालकता के आधार पर पदार्थों को चालकों, विद्युतरोधियों एवं अर्धचालकों में वर्गीकृत किया गया है। धातुओं एवं मिश्रधातुओं की चालकता बहुत अधिक होने के कारण इन्हें चालक कहा जाता है। कुछ अधातुएं जैसे कार्बन–ब्लैक



© NCERT not to be republished

सारणी 3.2– कुछ चयनित पदार्थों के 298.15 K पर चालकता के मान

| पदार्थ | चालकता/ $S\ m^{-1}$ | पदार्थ | चालकता $S\ m^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| *चालक* | | *जलीय विलयन* | |
| सोडियम | $2.1 \times 10^3$ | शुद्ध जल | $3.5 \times 10^{-5}$ |
| कॉपर (ताँबा) | $5.9 \times 10^3$ | 0.1 M HCl | 3.91 |
| सिल्वर (चाँदी) | $6.2 \times 10^3$ | 0.01M KCl | 0.14 |
| गोल्ड (सोना) | $4.5 \times 10^3$ | 0.01M NaCl | 0.12 |
| आयरन (लोहा) | $1.0 \times 10^3$ | 0.1 M HAc | 0.047 |
| ग्रैफाइट | $1.2 \times 10$ | 0.01M HAc | 0.016 |
| *वैद्युतरोधी* | | *अर्धचालक* | |
| काँच (ग्लास) | $1.0 \times 10^{-16}$ | CuO | $1 \times 10^{-7}$ |
| टेफ्लॉन | $1.0 \times 10^{-18}$ | Si | $1.5 \times 10^{-2}$ |
| | | Ge | 2.0 |

(कार्बन-कज्जल), ग्रैफाइट एवं कुछ कार्बनिक बहुलक* भी **इलेक्ट्रॉनिक चालक** होते हैं। काँच, चीनी मिट्टी (सिरेमिक्स) आदि जैसे पदार्थ जिनकी चालकता बहुत कम होती है, **विद्युतरोधी** कहलाते हैं। कुछ पदार्थ जैसे सिलिकन, डोपित सिलिकन, गैलियम आर्सेनाइड जिनकी चालकता, चालकों एवं विद्युतरोधियों के मध्य होती है, **अर्धचालक** कहलाते हैं एवं ये महत्वपूर्ण इलेक्ट्रॉनिक पदार्थ हैं। कुछ पदार्थ, जिन्हें पारिभाषिक रूप से **अतिचालक** कहते हैं, शून्य प्रतिरोधकता या अनंत चालकता वाले होते हैं। पहले समझा जाता था कि केवल धातुएं एवं मिश्रधातुएं ही बहुत कम तापों (0 to 15 K) पर अतिचालक होती हैं, परंतु आजकल बहुत से सिरेमिक पदार्थ एवं मिश्रित ऑक्साइड भी ज्ञात हैं जो 150 K जैसे उच्च तापों पर भी अतिचालकता दर्शाते हैं।

धातुओं में विद्युतीय चालकत्व को धात्विक या इलैक्ट्रॉनिक चालकत्व कहते हैं तथा यह इलेक्ट्रॉनों की गति के कारण होता है इलेक्ट्रॉनिक चालकत्व निम्न पर निर्भर करता है–

(i) धातु की प्रकृति एवं संरचना

(ii) प्रति परमाणु संयोजी इलेक्ट्रॉनों की संख्या

(iii) ताप (यह ताप बढ़ाने पर कम होता है)

इलेक्ट्रॉन एक सिरे से प्रवेश करते हैं एवं दूसरे सिरे से निकल जाते हैं, इसलिए धात्विक चालक का संघटन अपरिवर्तित रहता है। अर्धचालकों के चालकत्व की क्रियाविधि अधिक जटिल है।

* *इलेक्ट्रोनिक चालक बहुलक – 1977 में मैक-डिरमिड, हीगर तथा शीराकावा ने खोज की कि ऐसिटिलीन गैस के बहुलकीकरण से पॉलीऐसिटिलीन बहुलक प्राप्त किया जा सकता है जो आयोडिन वाष्प के संपर्क में आने पर धात्विक चमक एवं चालकता प्राप्त कर लेता है। उसके बाद बहुत से कार्बनीय बहुलक-चालक बनाए गए हैं, जैसे पॉलीऐनिलीन, पॉलीपिरोल तथा पॉलीथायोफीन। यह धात्विक गुणों वाले कार्बनीय बहुलक पूर्णतः कार्बन, हाइड्रोजन तथा कभी-कभी नाइट्रोजन, ऑक्सीजन एवं सल्फर द्वारा बने होने के कारण सामान्य धातुओं की तुलना में अत्यधिक हल्के होते हैं इसलिए, इनसे हल्की बैटरियाँ बनाई जा सकती हैं। इसके अतिरिक्त इनमें लचीलेपन जैसे यांत्रिक गुण भी होते हैं, अतः इनसे ट्रांजिस्टर जैसी इलेक्ट्रॉनिक युक्तियाँ तथा मुड़ सकने वाली प्लास्टिक शीट बना सकते हैं। चालक बहुलकों की खोज के लिए मैक-डिरमिड, हीगर तथा शीराकावा को वर्ष 2000 के रसायन विज्ञान के नोबेल पुरस्कार से पुरस्कृत किया गया था।*





© NCERT not to be republished

हम पहले से ही जानते हैं (कक्षा XI, एकक 7) कि अत्यधिक शुद्ध जल में भी थोड़ी मात्रा में हाइड्रोजन एवं हाइड्रॉक्सिल आयन ($\sim 10^{-7}$M) होते हैं जो कि इसे बहुत अल्प चालकता ($3.5 \times 10^{-5}$ S $m^{-1}$) प्रदान करते हैं। वैद्युतअपघट्य जल में घोले जाने पर अपने आयन विलयन को प्रदान करते हैं जिससे विलयन की चालकता बढ़ जाती है। विलयन में उपस्थित आयनों के कारण विद्युत के चालकत्व को वैद्युतअपघटनी या आयनिक चालकत्व कहते हैं। वैद्युतअपघटनी (आयनिक) विलयनों की चालकता निम्नलिखित पर निर्भर करती है–

(i) मिलाए गए वैद्युतअपघट्य की प्रकृति

(ii) उत्पन्न आयनों का आमाप एवं उनका विलायक योजन

(iii) विलायक की प्रकृति एवं इसकी श्यानता

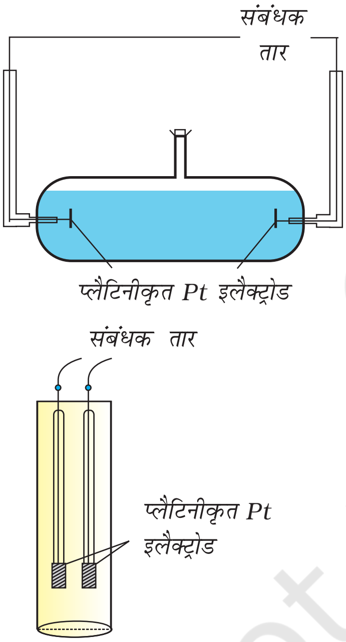
(iv) वैद्युतअपघट्य की सांद्रता

(v) ताप (ताप बढ़ाने पर यह बढ़ती है)

लंबे समय तक आयनिक विलयन में दिष्ट धारा (DC) प्रवाहित करने पर वैद्युतरासायनिक अभिक्रियाओं के कारण इसका संघटन परिवर्तित हो सकता है (खंड 3.4.1)।

### 3.4.1 आयनिक विलयनों की चालकता का मापन

हम जानते हैं कि एक **ह्वीटस्टोन ब्रिज** (सेतु) के द्वारा किसी अज्ञात प्रतिरोध का सही मापन किया जा सकता है। किंतु किसी आयनिक विलयन के प्रतिरोध मापन में हमें दो समस्यायों का सामना करना पड़ता है। प्रथम यह कि दिष्ट धारा (DC) प्रवाहित करने पर विलयन का संघटन बदल जाता है। दूसरा यह कि विलयन को धात्विक तार या अन्य ठोस चालक की तरह ब्रिज से जोड़ा नहीं जा सकता। पहली समस्या का समाधान प्रत्यावर्ती धारा (AC) का प्रयोग करके हल किया जाता है। दूसरी समस्या एक विशेष प्रकार के डिज़ाइन किए हुए पात्र का उपयोग करके हल की जाती है। इस पात्र को चालकता सेल कहते हैं। चालकता सेल कई डिज़ाइनों में उपलब्ध हैं एवं दो सरल डिज़ाइन चित्र 3.4 में दर्शाए गए हैं।



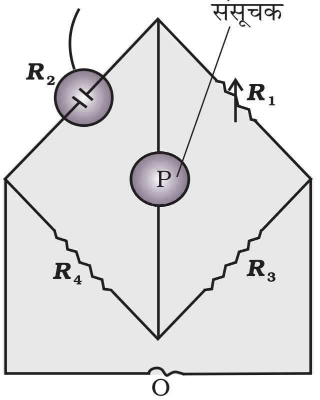

*चित्र 3.4– दो अलग-अलग प्रकार के चालकता सेल*

मूलतः इसमें प्लैटिनम ब्लैक (प्लैटिनम कज्जल) से विलेपित (सूक्ष्म विभाजित धात्विक Pt को वैद्युतरासायनिक विधि द्वारा इलैक्ट्रोडों पर निक्षेपित किया जाता है) दो इलैक्ट्रोड होते हैं। इनके अनुप्रस्थ काट का क्षेत्रफल '$A$' होता है और ये '$l$' दूरी से पृथक होते हैं। इस प्रकार इनके बीच का विलयन '$l$' लंबाई एवं '$A$' अनुप्रस्थ काट के क्षेत्रफल का कॉलम होता है। विलयन के इस कॉलम का प्रतिरोध निम्नलिखित समीकरण द्वारा दिया जाता है–

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{l}{\kappa A} \qquad (3.17)$$

राशि $l/A$ को सेल स्थिरांक कहा जाता है जिसे प्रतीक $G^*$ से व्यक्त किया जाता है। यह इलैक्ट्रोड के बीच की दूरी एवं उनके अनुप्रस्थ काट के क्षेत्रफल पर निर्भर करता है एवं इसकी विमा लंबाई$^{-1}$ होती है। इसे $l$ तथा $A$ का मान ज्ञात होने पर परिकलित किया जा सकता है। $l$ एवं $A$ का मापन न सिर्फ असुविधाजनक है; बल्कि प्राप्त मान अविश्वसनीय भी होता है। सेल स्थिरांक को साधारणतया पहले से ज्ञात चालकता वाले विलयन को चालकता सेल में लेकर व उसका प्रतिरोध माप कर ज्ञात किया जाता है। इस उद्देश्य के लिए हम सामान्यतः KCl विलयन का उपयोग करते हैं जिसकी चालकता विभिन्न सांद्रताओं एवं ताप पर परिशुद्धता से ज्ञात होती है (सारणी 3.3)। सेल स्थिरांक $G^*$ को तब निम्नलिखित समीकरण से दर्शाया जा सकता है।

© NCERT not to be republished




*चित्र 3.5– वैद्युतअपघट्य के विलयन के प्रतिरोध मापन की व्यवस्था*

$$G^* = \frac{l}{A} = R\,\kappa \tag{3.18}$$

एक बार सेल स्थिरांक का मान ज्ञात हो जाने पर हम इसका उपयोग किसी भी विलयन का प्रतिरोध या चालकता मापने में कर सकते हैं। प्रतिरोध मापन की व्यवस्था चित्र 3.5 में दर्शाई गई है।

इसमें दो प्रतिरोध $R_3$ एवं $R_4$, एक परिवर्तनीय प्रतिरोध $R_1$ एवं अज्ञात प्रतिरोध $R_2$ वाली चालकता सेल होती है। ह्वीटस्टोन ब्रिज एक दोलित्र, O (oscillator), (श्रव्य आवृत्ति सीमा 550 से 5000 चक्रण प्रति सैकण्ड वाली प्रत्यावर्ती धारा (AC) का स्रोत) से जुड़ा रहता है। P एक उपयुक्त संसूचक है (एक हेडफोन या अन्य विद्युत युक्ति) तथा जब संसूचक में कोई विद्युत धारा प्रवाहित नहीं होती तो ब्रिज संतुलित होता है। इन परिस्थितियों में–

$$\text{अज्ञात प्रतिरोध, } R_2 = \frac{R_1 R_4}{R_3} \tag{3.19}$$

**सारणी 3.3– 298.15 K पर KCl की चालकता एवं मोलर चालकता**

| सांद्रता/मोलरता | | चालकता | | मोलर चालकता | |
|---|---|---|---|---|---|
| mol $L^{-1}$ | mol $m^{-3}$ | S $cm^{-1}$ | S $m^{-1}$ | S $cm^2 mol^{-1}$ | S $m^2$ $mol^{-1}$ |
| 1.000 | 1000 | 0.1113 | 11.13 | 111.3 | $111.3\times10^{-4}$ |
| 0.100 | 100.0 | 0.0129 | 1.29 | 129.0 | $129.0\times10^{-4}$ |
| 0.010 | 10.00 | 0.00141 | 0.141 | 141.0 | $141.0\times10^{-4}$ |

आजकल सस्ते चालकता मीटर उपलब्ध हैं जिनसे चालकता सेल में उपस्थित विलयन का चालकत्व या प्रतिरोध सीधे ही पढ़ा जा सकता है। एक बार सेल में उपस्थित विलयन का सेल स्थिरांक एवं प्रतिरोध ज्ञात होने पर विलयन की चालकता निम्नलिखित समीकरण से दी जा सकती है–

$$\kappa = \frac{\text{सेल स्थिरांक}}{R} = \frac{G^*}{R} \tag{3.20}$$

एक ही विलायक में और समान ताप पर, विभिन्न वैद्युतअपघट्यों के विलयनों की चालकता में अंतर विघटन के फलस्वरूप बनने वाले आयनों के आवेश एवं आमाप तथा उनकी सांद्रता या **विभव प्रवणता** (Potential gradient) के अंतर्गत आयन के संचलन की सुविधा में भिन्नता के कारण होता है। अतः भौतिक रूप से एक अधिक अर्थपूर्ण राशि को परिभाषित करना आवश्यक है, जिसे मोलर चालकता (ग्राम अणुक चालकता) कहा जाता है। इसे $\Lambda_m$ (ग्रीक शब्द लैम्डा) से निरूपित करते हैं। यह विलयन की चालकता से निम्नलिखित समीकरण के द्वारा संबद्ध है–

$$\text{मोलर चालकता} = \Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \tag{3.21}$$



© NCERT not to be republished

उपरोक्त समीकरण में यदि $\kappa$ को S $m^{-1}$ में एवं सांद्रता, c, को mol $m^{-3}$ में व्यक्त किया जाए तो $\Lambda_m$ का मात्रक S $m^2$ $mol^{-1}$ होगा। यह ध्यान देने योग्य है कि

$1 \text{ mol m}^{-3} = 1000(\text{L/m}^3) \times$ मोलरता (mol/L)

अतः

$$\Lambda_m(\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}) = \frac{\kappa \text{ (S m}^{-1})}{1000 \text{ (L m}^{-3}) \times \text{मोलरता (mol L}^{-1})}$$

यदि हम $\kappa$ का मात्रक S $cm^{-1}$ एवं सांद्रता का मात्रक mol $cm^{-3}$ लें तब $\ddot{E}_m$ का मात्रक S $cm^2$ $mol^{-1}$ होगा। इसे निम्नलिखित समीकरण का उपयोग कर परिकलित किया जा सकता है–

$$\Lambda_m(\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}) = \frac{\kappa \text{ (S cm}^{-1}) \times 1000 \text{ (cm}^3 \text{/ L)}}{\text{मोलरता (mol/L)}}$$

सामान्यतः दोनों प्रकार के मात्रक प्रयुक्त किए जाते हैं। जो परस्पर निम्नलिखित समीकरण द्वारा संबद्ध हैं–

$1 \text{ S m}^2 \text{mol}^{-1} = 10^4 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ या

$1 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1} = 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{mol}^{-1}$.

**उदाहरण 3.4** 0.1 mol $L^{-1}$ KCl विलयन से भरे हुए एक चालकता सेल का प्रतिरोध 100 Ω है। यदि उसी सेल का प्रतिरोध 0.02 mol $L^{-1}$ KCl विलयन भरने पर 520 Ω हो तो 0.02 mol $L^{-1}$ KCl विलयन की चालकता एवं मोलर चालकता परिकलित कीजिए। 0.1 mol $L^{-1}$ KCl विलयन की चालकता 1.29 S/m है।

**हल** सेल स्थिरांक निम्नलिखित समीकरण द्वारा दिया जाता है–

सेल स्थिरांक $= G^* =$ चालकता $\times$ प्रतिरोध

$= 1.29 \text{ S/m} \times 100\ \Omega = 129 \text{ m}^{-1} = 1.29 \text{ cm}^{-1}$

0.02 mol $L^{-1}$ KCl विलयन की चालकता = सेल स्थिरांक / प्रतिरोध

$$= \frac{G^*}{R} = \frac{129 \text{ m}^{-1}}{520\ \Omega} = 0.248 \text{ S m}^{-1}$$

सांद्रता $= 0.02 \text{ mol L}^{-1} = 1000 \times 0.02 \text{ mol m}^{-3} = 20 \text{ mol m}^{-3}$

मोलर चालकता $= \Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{248 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}}{20 \text{ mol m}^{-3}} = 124 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{mol}^{-1}$

विकल्पतः, $\kappa = \frac{1.29 \text{ cm}^{-1}}{520\ \Omega} = 0.248 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$

तथा $\Lambda_m = \kappa \times 1000 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1} \text{ molarity}^{-1}$

$$= \frac{0.248 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1} \times 1000 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}}{0.02 \text{ mol L}^{-1}} = 124 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

© NCERT not to be republished

**उदाहरण 3.5** 0.05 mol $L^{-1}$ NaOH विलयन के कॉलम का विद्युत प्रतिरोध $5.55 \times 10^3$ ohm है। इसका व्यास 1 cm एवं लंबाई 50 cm है। इसकी प्रतिरोधकता, चालकता तथा मोलर चालकता का परिकलन कीजिए।

**हल**

$$A = \pi r^2 = 3.14 \times 0.5^2\ cm^2 = 0.785\ cm^2 = 0.785 \times 10^{-4}\ m^2$$

$$l = 50\ cm = 0.5\ m$$

$$R = \frac{\rho\, l}{A} \quad \text{या} \quad \rho = \frac{RA}{l} = \frac{5.55 \times 10^3\ \Omega \times 0.785\ cm^2}{50\ cm}$$

$$= 87.135\ \Omega\ cm$$

$$\text{चालकता} = \kappa = \frac{1}{\rho} = \left(\frac{1}{87.135}\right) S\ cm^{-1}$$

$$= 0.01148\ S\ cm^{-1}$$

$$\text{मोलर चालकता, } \Lambda_m = \frac{\kappa \times 1000}{c}\ cm^3\ L^{-1}$$

$$= \frac{0.01148\ S\ cm^{-1} \times 1000\ cm^3\ L^{-1}}{0.05\ mol\ L^{-1}}$$

$$= 229.6\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

यदि हम 'cm' के स्थान पर 'm' के पदों में विभिन्न राशियों का परिकलन करना चाहें तो

$$\rho = \frac{RA}{l} = \frac{5.55 \times 10^3\ \Omega \times 0.785 \times 10^{-4}\ m^2}{0.5\ m}$$

$$= 87.135 \times 10^{-2}\ \Omega\ m$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{100}{87.135}\ \Omega\ m$$

$$= 1.148\ S\ m^{-1}$$

$$\text{तथा } \Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{1.148\ S\ m^{-1}}{50\ mol\ m^{-3}}$$

$$= 229.6 \times 10^{-4}\ S\ m^2\ mol^{-1}$$

### 3.4.2 सांद्रता के साथ चालकता एवं मोलर चालकता में परिवर्तन

वैद्युतअपघट्य की सांद्रता में परिवर्तन के साथ-साथ चालकता एवं मोलर चालकता दोनों में परिवर्तन होता है। दुर्बल एवं प्रबल दोनों प्रकार के वैद्युतअपघट्यों की सांद्रता घटाने पर चालकता हमेशा घटती है। इसकी इस तथ्य से व्याख्या की जा सकती है कि तनुकरण करने पर प्रति इकाई आयतन में विद्युतधारा ले जाने वाले आयनों की संख्या घट जाती है। किसी



© NCERT not to be republished

भी सांद्रता पर विलयन की चालकता उस विलयन के इकाई आयतन का चालकत्व होता है, जिसे परस्पर इकाई दूरी पर स्थित एवं इकाई अनुप्रस्थ काट क्षेत्रफल वाले दो प्लेटिनम इलेक्ट्रोडों के मध्य रखा गया हो।

यह निम्नलिखित समीकरण से स्पष्ट है–

$$G = \frac{\kappa A}{l} = \kappa \text{ (} A \text{ एवं } l \text{ दोनों ही उपयुक्त इकाइयों m या cm में हैं)।}$$

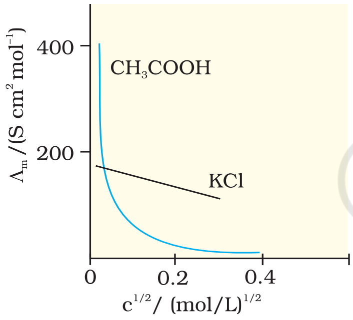
किसी दी गई सांद्रता पर एक विलयन की मोलर चालकता उस विलयन के V आयतन का चालकत्व है, जिसमें वैद्युतअपघट्य का एक मोल घुला हो तथा जो एक-दूसरे से इकाई दूरी पर स्थित, A अनुप्रस्थ काट क्षेत्रफल वाले दो इलेक्ट्रोडों के मध्य रखा गया हो। अत:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa A}{l} = \kappa$$

चूँकि $l = 1$ एवं $A = V$ (आयतन, जिसमें वैद्युतअपघट्य का एक मोल घुला है।)

$$\Lambda_m = \kappa V \qquad (3.22)$$

सांद्रता घटने के साथ मोलर चालकता बढ़ती है। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि वह कुल आयतन *(V)* भी बढ़ जाता है जिसमें एक मोल वैद्युतअपघट्य उपस्थित हो। यह पाया गया है कि विलयन के तनुकरण पर आयतन में वृद्धि $\kappa$ में होने वाली कमी की तुलना में कहीं अधिक होती है। भौतिक रूप से इसका अर्थ यह है कि दी हुई सांद्रता पर, $\Lambda_m$ को इस प्रकार परिभाषित किया जा सकता है कि यह वैद्युतअपघट्य के उस विलयन के उस आयतन का चालकत्व है जिसे चालकता सेल के परस्पर इकाई दूरी पर स्थित इलैक्ट्रोडों के मध्य रखा गया है एवं जिनका अनुप्रस्थ काट क्षेत्रफल इतना बड़ा है कि वह विलयन के उस पर्याप्त आयतन को समायोजित कर सकें जिसमें वैद्युतअपघट्य का एक मोल घुला हो। जब सांद्रता शून्य की ओर पहुँचने लगती है तब मोलर चालकता सीमांत मोलर चालकता कहलाती है एवं इसे प्रतीक $E_m^\ominus$ से निरूपित किया जाता है। सांद्रता के साथ $\Lambda_m$ में परिवर्तन प्रबल एवं दुर्बल वैद्युतअपघट्यों में अलग-अलग होता है (चित्र 3.6)।




*चित्र 3.6– जलीय विलयन में ऐसीटिक अम्ल (दुर्बल वैद्युतअपघट्य) एवं पोटैशियम क्लोराइड (प्रबल वैद्युतअपघट्य) के लिए मोलर चालकता के विपरीत $c^{1/2}$ का आलेख*

## प्रबल वैद्युतअपघट्य

प्रबल वैद्युतअपघट्यों के लिए, $\Lambda_m$ का मान तनुता के साथ धीरे-धीरे बढ़ता है एवं इसे निम्नलिखित समीकरण द्वारा निरूपित किया जा सकता है–

$$\Lambda_m = \ddot{E}_m^\circ - A\, c^{1/2} \qquad (3.23)$$

यह देखा जा सकता है कि यदि $\Lambda_m$ को $c^{1/2}$ के विपरीत आरेखित किया जाए (चित्र 3.6) तो हमें, एक सीधी रेखा प्राप्त होती है जिसका अंत: खंड $\ddot{E}_m^\circ$ एवं ढाल -'A' के बराबर है। दिए गए विलायक एवं ताप पर स्थिरांक *'A'* का मान वैद्युतअपघट्य के प्रकार, अर्थात् विलयन में वैद्युतअपघट्य के वियोजन से उत्पन्न धनायन एवं ऋणायन के आवेशों पर निर्भर करता है। अत:, NaCl, $CaCl_2$, $MgSO_4$ क्रमश: 1-1, 2-1 एवं 2-2 वैद्युतअपघट्य के रूप में जाने जाते हैं। एक प्रकार के सभी वैद्युतअपघट्यों के लिए *'A'* का मान समान होता है।



© NCERT not to be republished

**उदाहरण 3.6** 298 K पर विभिन्न सांद्रताओं के KCl विलयनों की मोलर चालकताएं निम्नलिखित हैं।

| $c$/mol $L^{-1}$ | $\Lambda_m$/S $cm^2$ $mol^{-1}$ |
|---|---|
| 0.000198 | 148.61 |
| 0.000309 | 148.29 |
| 0.000521 | 147.81 |
| 0.000989 | 147.09 |

दर्शाइए कि $\ddot{E}_m$ एवं $c^{1/2}$ के मध्य आलेख एक सीधी रेखा है। KCl के लिए $\ddot{E}_m^{\circ}$ एवं A के मान ज्ञात कीजिए।

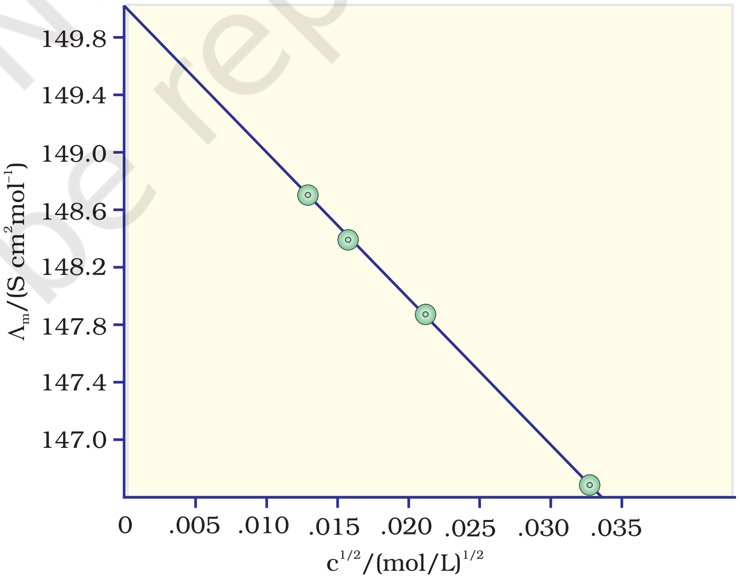
**हल** दी गई सांद्रताओं का वर्गमूल लेने पर हम पाते हैं

| $c^{1/2}$/ (mol $L^{-1}$ $)^{1/2}$ | $\Lambda_m$/S $cm^2 mol^{-1}$ |
|---|---|
| 0.01407 | 148.61 |
| 0.01758 | 148.29 |
| 0.02283 | 147.81 |
| 0.03145 | 147.09 |

$\Lambda_m$ (y-अक्ष) एवं $c^{1/2}$ (x-अक्ष) का आलेख चित्र 3.7 में दर्शाया गया है। यह देखा जा सकता है कि यह लगभग एक सीधी रेखा है।

अंत:खंड ($c^{1/2}$ = 0) से हम पाते हैं कि $\Lambda_m^{\circ}$ = 150.0 S $cm^2$ $mol^{-1}$ एवं

$A$ = – ढाल = 87.46 S $cm^2$ $mol^{-1}$/(mol/$L^{-1}$)$^{1/2}$.




*चित्र 3.7– $c^{1/2}$ के विरुद्ध $\Lambda_m$ में परिवर्तन*

कोलराउश (Kohlrausch) ने कई प्रबल वैद्युतअपघट्यों के लिए $\Lambda_m^{\circ}$ के मान के परीक्षण किए एवं कुछ नियमितताओं का अवलोकन किया। उन्होंने पाया कि वैद्युतअपघट्यों



© NCERT not to be republished

NaX एवं KX के $\Lambda_m^\circ$ के मानों का अंतर किसी भी 'X' के लिए लगभग स्थिर रहता है। उदाहरण के लिए 298 K पर–

$$\Lambda_{m\,(KCl)}^\circ - \Lambda_{m\,(NaCl)}^\circ = \Lambda_{m\,(KBr)}^\circ - \Lambda_{m\,(NaBr)}^\circ$$

$$= \Lambda_{m\,(KI)}^\circ - \Lambda_{m\,(NaI)}^\circ \simeq 23.4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

तथा इसी प्रकार पाया गया कि–

$$\Lambda_{m\,(NaBr)}^\circ - \Lambda_{m\,(NaCl)}^\circ = \Lambda_{m\,(KBr)}^\circ - \Lambda_{m\,(KCl)}^\circ \simeq 1.8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

उपरोक्त प्रेक्षणों के आधार पर उन्होंने **आयनों के स्वतंत्र अभिगमन का कोलराउश नियम दिया। कोलराउश के इस नियम के अनुसार एक वैद्युतअपघट्य की सीमांत मोलर चालकता को उसके धनायन एवं ऋणायन के अलग-अलग योगदान के योग के बराबर निरूपित किया जा सकता है।** इस प्रकार, यदि $\lambda^\circ_{Na^+}$ एवं $\lambda^\circ_{Cl^-}$ क्रमश: सोडियम एवं क्लोराइड आयनों की सीमांत मोलर चालकताएं हों तो सोडियम क्लोराइड की सीमांत मोलर चालकता निम्नलिखित समीकरण द्वारा दी जा सकती है–

$$\Lambda_{m\,(NaCl)}^\circ = \lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{Cl^-} \qquad (3.24)$$

व्यापक रूप में यदि एक वैद्युतअपघट्य वियोजन पर $\nu_+$ धनायन एवं $\nu_-$ ऋणायन देता है तब इसकी सीमान्त मोलर चालकता को निम्नलिखित समीकरण द्वारा दिया जा सकता है–

$$\Lambda_m^\circ = \nu_+\lambda^0_+ + \nu_-\lambda^0_- \qquad (3.25)$$

यहाँ $\lambda^0_+$ एवं $\lambda^0_-$ क्रमश: धनायन एवं ऋणायन की सीमान्त मोलर चालकताएं हैं। 298 K पर कुछ धनायनों एवं ऋणायनों के $\lambda^0$ के मान सारणी 3.4 में दिए गए हैं।

**सारणी 3.4– 298 K पर कुछ आयनों की जल में सीमान्त मोलर चालकताएं**

| आयन | $\lambda^0/(\text{S cm}^2\text{mol}^{-1})$ | आयन | $\lambda^0/(\text{S cm}^2\text{ mol}^{-1})$ |
|---|---|---|---|
| $H^+$ | 349.6 | $OH^-$ | 199.1 |
| $Na^+$ | 50.1 | $Cl^-$ | 76.3 |
| $K^+$ | 73.5 | $Br^-$ | 78.1 |
| $Ca^{2+}$ | 119.0 | $CH_3COO^-$ | 40.9 |
| $Mg^{2+}$ | 106.0 | $SO_4^{2-}$ | 160.0 |

## दुर्बल वैद्युतअपघट्य

ऐसीटिक अम्ल जैसे दुर्बल वैद्युतअपघट्य उच्च सांद्रता पर अल्प वियोजित होते हैं, अत: ऐसे वैद्युतअपघट्यों के $\Lambda_m$ में तनुता के साथ परिवर्तन, वियोजन मात्रा में वृद्धि के कारण होता है परिणामस्वरूप एक मोल वैद्युतअपघट्य वाले विलयन के कुल आयतन में आयनों की संख्या बढ़ती है। इन प्रकरणों में, विशेषतया अल्प सांद्रता के समीप तनुकरण पर $\Lambda_m$ तेज़ी से बढ़ता है (चित्र 3.6)। अत: $\Lambda_m^\circ$ का मान $\Lambda_m$ के शून्य सांद्रता तक बहिर्वेशन (extrapolation) द्वारा प्राप्त नहीं किया जा सकता। अनंत तनुता पर (अर्थात् सांद्रता $c \rightarrow 0$) वैद्युतअपघट्य पूर्णतया वियोजित हो जाता है ($\alpha = 1$) परंतु इतनी कम सांद्रता पर विलयन की चालकता इतनी कम हो जाती है कि इसके वास्तविक मान को नहीं मापा जा सकता। अत: दुर्बल



© NCERT not to be republished

वैद्युतअपघट्यों के लिए $\Lambda_m^\circ$ कोलराउश का आयनों के लिए स्वतंत्र अभिगमन नियम का उपयोग कर प्राप्त किया जा सकता है (उदाहरण 3.8)। किसी भी सांद्रता $c$ पर यदि वियोजन की मात्रा $\alpha$ हो तो इसे सांद्रता $c$ पर मोलर चालकता $\Lambda_m$ एवं सीमांत मोलर चालकता $\Lambda_m^\circ$ के अनुपात के सन्निकट माना जा सकता है। इस प्रकार–

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m} \qquad (3.26)$$

परंतु हम जानते हैं कि ऐसीटिक अम्ल जैसे दुर्बल वैद्युतअपघट्य के लिए (कक्षा XI एकक 7)–

$$K_a = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{c\Lambda_m^2}{\Lambda_m^{\circ 2}\left(1-\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\circ}\right)} = \frac{c\Lambda_m^2}{\Lambda_m^\circ\left(\Lambda_m^\circ - \Lambda_m\right)} \qquad (3.27)$$

**कोलराउश नियम के अनुप्रयोग**

आयनों के स्वतंत्र अभिगमन के कोलराउश नियम का उपयोग कर, किसी भी वैद्युतअपघट्य के आयनों के $\lambda^\circ$ मानों से $\Lambda_m^\circ$ का परिकलन करना संभव है। इसके अतिरिक्त यदि हमे दी गई सांद्रता $c$ पर $\Lambda_m$ एवं $\Lambda_m^\circ$ के मान ज्ञात हों तो ऐसीटिक अम्ल जैसे दुर्बल वैद्युतअपघट्यों के लिए इसका वियोजन स्थिरांक ज्ञात करना भी संभव है।

**उदाहरण 3.7**

सारणी 3.4 में दिए गए आँकड़ों की सहायता से $CaCl_2$ एवं $MgSO_4$ के $\Lambda_m^\circ$ का परिकलन कीजिए।

**हल**

कोलराउश नियम से हम जानते हैं कि–

$$\Lambda^\circ_{m(CaCl_2)} = \lambda^\circ_{Ca^{2+}} + 2\lambda^\circ_{Cl^-} = 119.0\ S\ cm^2\ mol^{-1} + 2(76.3)\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

$$= (119.0 + 152.6)\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

$$= 271.6\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

$$\Lambda^\circ_{m(MgSO_4)} = \lambda^\circ_{Mg^{2+}} + \lambda^\circ_{SO_4^{2-}} = 106.0\ S\ cm^2\ mol^{-1} + 160.0\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

$$= 266.0\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

**उदाहरण 3.8**

NaCl, HCl एवं NaAc के लिए $\Lambda_m^\circ$ क्रमशः 126.4, 425.9 एवं 91.0 S $cm^2\ mol^{-1}$ हैं। HAc के लिए $\Lambda^\circ$ का परिकलन कीजिए।

**हल**

$$\Lambda^\circ_{m(HAc)} = \lambda^\circ_{H^+} + \lambda^\circ_{Ac^-} = \lambda^\circ_{H^+} + \lambda^\circ_{Cl^-} + \lambda^\circ_{Ac^-} + \lambda^\circ_{Na^+} - \lambda^\circ_{Cl^-} - \lambda^\circ_{Na^+}$$

$$= \Lambda^\circ_{m(HCl)} + \Lambda^\circ_{m(NaAc)} - \Lambda^\circ_{m(NaCl)}$$

$$= (425.9 + 91.0 - 126.4)\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

$$= 390.5\ S\ cm^2\ mol^{-1}\ .$$





© NCERT not to be republished

**उदाहरण 3.9** 0.001028 mol $L^{-1}$ ऐसीटिक अम्ल की चालकता $4.95 \times 10^{-5}$ S $cm^{-1}$ है। यदि ऐसीटिक अम्ल के लिए $\Lambda_m^{\circ}$ का मान 390.5 S $cm^2$ $mol^{-1}$ है तो इसके वियोजन स्थिरांक का परिकलन कीजिए।

**हल**

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{4.95\times10^{-5}\ \mathrm{S\,cm^{-1}}}{0.001028\ \mathrm{mol\,L^{-1}}} \times \frac{1000\ \mathrm{cm^3}}{\mathrm{L}} = 48.15\ \ \mathrm{S\,cm^2\,mol^{-1}}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^{\circ}} = \frac{48.15\ \ \mathrm{S\ cm^2 mol^{-1}}}{390.5\ \ \mathrm{S\ cm^2\ mol^{-1}}} = 0.1233$$

$$K = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{0.001028\ \mathrm{mol\,L^{-1}} \times (0.1233)^2}{1-0.1233} = 1.78\times10^{-5}\ \ \mathrm{mol\ L^{-1}}$$

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**3.7** किसी विलयन की चालकता तनुता के साथ क्यों घटती है?

**3.8** जल की $\Lambda_m^{\circ}$ ज्ञात करने का एक तरीका बताइए।

**3.9** 0.025 mol $L^{-1}$ मेथेनॉइक अम्ल की चालकता 46.1 S $cm^2$ $mol^{-1}$ है। इसकी वियोजन मात्रा एवं वियोजन स्थिरांक का परिकलन कीजिए। दिया गया है कि $\lambda^0(H^+)$ = 349.6 S $cm^2$ $mol^{-1}$ एवं $\lambda^0(HCOO^-)$ = 54.6 S $cm^2$ $mol^{-1}$।

## 3.5 वैद्युतअपघटनी सेल एवं वैद्युतअपघटन

**वैद्युतअपघटनी सेल** में रासायनिक अभिक्रिया करने के लिए विभव का बाह्य स्रोत प्रयुक्त किया जाता है। वैद्युतरासायनिक प्रक्रम प्रयोगशालाओं एवं रासायनिक उद्योगों में बहुत महत्वपूर्ण होते हैं। सरलतम वैद्युतअपघटनी सेलों में से एक में कॉपर सल्फेट के जलीय विलयन में दो कॉपर इलैक्ट्रोड निमज्जित होते हैं। यदि दोनों इलैक्ट्रोडों पर DC विभव लगाया जाए, तो $Cu^{2+}$ आयन कैथोड (ऋण आवेशित) पर विसर्जित होते हैं एवं निम्नलिखित अभिक्रिया घटित होती है–

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu\ (s) \qquad (3.28)$$

कॉपर धातु कैथोड पर निक्षेपित होती है। ऐनोड पर कॉपर $Cu^{2+}$ आयनों में, निम्नलिखित अभिक्रिया द्वारा परिवर्तित होता है–

$$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(s) + 2e^- \qquad (3.29)$$

इस प्रकार कॉपर (ताँबा) ऐनोड से विलीन (ऑक्सीकृत) होता है एवं कैथोड पर निक्षेपित (अपचित) होता है। यह उस औद्योगिक प्रक्रम का आधार है जिसमें अशुद्ध कॉपर को उच्च शुद्धता के कॉपर में बदला जाता है। अशुद्ध कॉपर को ऐनोड बनाया जाता है जो कि



© NCERT not to be republished

2022-23

धारा प्रवाहित करने पर विलीन होता है एवं शुद्ध कॉपर कैथोड पर निक्षेपित होता है। बहुत–सी धातुएं जैसे Na, Mg, Al आदि जिनके लिए उपयुक्त रासायनिक अपचायक उपलब्ध नहीं होता, वृहद स्तर पर संगत धनायनों के वैद्युतरासायनिक अपचयन द्वारा उत्पादित की जाती हैं।

सोडियम एवं मैग्नीशियम धातुओं को उनके संगलित क्लोराइडों के वैद्युतअपघटन द्वारा उत्पादित किया जाता है एवं एलुमिनियम को क्रायोलाइट की उपस्थिति में ऐलुमिनियम ऑक्साइड के वैद्युतअपघटन द्वारा उत्पादित किया जाता है (कक्षा XII, एकक 6)

### वैद्युतअपघटन के मात्रात्मक पक्ष

**माइकल फैराडे** प्रथम वैज्ञानिक थे जिन्होंने वैद्युतअपघटन के मात्रात्मक पक्षों का वर्णन किया। इन्हें अब उपरोक्त चर्चा के आधार पर भी समझा जा सकता है।

***फैराडे के वैद्युतअपघटन के नियम–*** विलयनों एवं वैद्युतअपघट्यों के गलितों के वैद्युतअपघटन पर विस्तीर्ण अन्वेषणों के पश्चात् फैराडे ने 1833–34 में अपने परिणामों को निम्नलिखित, सर्वज्ञात फैराडे के वैद्युतअपघटन के दो नियमों के रूप में प्रकाशित किया।

(i) *प्रथम नियम–* विद्युत धारा द्वारा वैद्युतअपघटन में रासायनिक विघटन की मात्रा वैद्युतअपघट्य (विलयन या गलित) में प्रवाहित विद्युत धारा की मात्रा के समानुपाती होती है।

(ii) *द्वितीय नियम–* विभिन्न वैद्युतअपघटनी विलयनों में विद्युत की समान मात्रा प्रवाहित करने पर मुक्त विभिन्न पदार्थों की मात्राएं उनके रासायनिक तुल्यांकी द्रव्यमान (धातु का परमाण्विक द्रव्यमान ÷धनायन को अपचयित करने में प्रयुक्त इलेक्ट्रॉनों की संख्या) के समानुपाती होती है। फैराडे के समय में स्थिर वैद्युत धारा के स्रोत उपलब्ध नहीं थे। एक सामान्य प्रचलित पद्धति यह थी कि एक कूलॉममापी (एक मानक वैद्युतअपघटती सेल) का प्रयोग कर निक्षेपित या उपमुक्त धातु (सामान्यत: सिल्वर या कॉपर) की मात्रा से विद्युत की मात्रा पता लगाई जाती थी परंतु कूलॉममापी आजकल अप्रचलित हो गये हैं तथा हमारे पास अब स्थिर धारा (I) के स्रोत उपलब्ध हैं, एवं प्रवाहित विद्युत् की मात्रा की गणना निम्नलिखित संबंध से की जा सकती है–

$$Q = It$$

जहाँ $Q$ कूलॉम में है, जबकि $I$ ऐम्पियर में एवं $t$ सेकंड में है।

ऑक्सीकरण या अपचयन के लिए आवश्यक विद्युत (या आवेश) की मात्रा इलैक्ट्रोड अभिक्रिया की स्टॉइकियोमीट्री पर निर्भर करती है। उदाहरणार्थ निम्न अभिक्रिया में–

$$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s) \qquad (3.30)$$

सिल्वर आयनों के एक मोल के अपचयन के लिए एक मोल इलेक्ट्रॉनों की आवश्यकता होती है। हम जानते हैं कि एक इलेक्ट्रॉन पर आवेश $1.6021\times 10^{-19}$C के बराबर होता है। अत: एक मोल इलेक्ट्रॉनों पर आवेश होगा–

$$N_A \times 1.6021 \times 10^{-19}\ C = 6.02 \times 10^{23}\ mol^{-1} \times 1.6021 \times 10^{-19}\ C$$
$$= 96487\ C\ mol^{-1}$$

विद्युत की इस मात्रा को **फैराडे** कहते हैं एवं इसे प्रतीक **F** से निरूपित करते हैं। सन्निकट गणना के लिए हम 1F को 96500C$mol^{-1}$ के बराबर लेते हैं।

निम्नलिखित इलैक्ट्रोड अभिक्रियाओं–

$$Mg^{2+}(l) + 2e^- \longrightarrow Mg(s) \quad (3.31)$$

$$Al^{3+}(l) + 3e^- \longrightarrow Al(s) \quad (3.32)$$

के लिए यह स्पष्ट है कि एक मोल $Mg^{2+}$ एवं $Al^{3+}$ के लिए हमें क्रमशः 2 मोल इलेक्ट्रॉन (2F) व 3 मोल इलेक्ट्रॉन (3F) की आवश्यकता होगी। वैद्युतअपघटनी सेल में प्रवाहित आवेश विद्युत धारा (ऐम्पियर) एवं समय (सेकंड) के गुणनफल के बराबर होता है। धातुओं के व्यावसायिक उत्पादन में लगभग 50,000 ऐम्पियर तक की उच्च धारा प्रयोग में लाई जाती है जो लगभग 0.518F प्रति सेकंड के बराबर होती है।

**उदाहरण 3.10** $CuSO_4$ के विलयन को 1.5 ऐम्पियर की धारा से 10 मिनट तक वैद्युतअपघटित किया गया। कैथोड पर निक्षेपित कॉपर का द्रव्यमान क्या होगा?

**हल** t = 600 s

आवेश = धारा × समय = 1.5 A × 600 s = 900 C

अभिक्रिया–

$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$ के अनुसार, एक मोल या 63 g Cu को निक्षेपित करने के लिए हमें 2F या 2 × 96487 C आवेश की आवश्यकता होगी।

अतः 900 C द्वारा निक्षेपित Cu का द्रव्यमान

$= (63\ g\ mol^{-1} \times 900\ C)/(2 \times 96487\ C\ mol^{-1}) = 0.2938\ g$

### 3.5.1 वैद्युतअपघटन के उत्पाद

वैद्युतअपघटन के उत्पाद अपघटित होने वाले पदार्थों की अवस्था तथा प्रयुक्त इलैक्ट्रोडों के प्रकार पर निर्भर करते हैं। यदि इलैक्ट्रोड अक्रिय हो (उदाहरण के लिए Pt अथवा Au) तो यह अभिक्रिया में हिस्सा नहीं लेता एवं यह केवल इलेक्ट्रॉनों के स्रोत अथवा सिंक का कार्य करता है। दूसरी ओर यदि इलैक्ट्रोड अभिक्रियाशील हो तो यह इलैक्ट्रोड अभिक्रिया में हिस्सा लेता है। इस प्रकार अभिक्रियाशील एवं अक्रिय इलैक्ट्रोडों के लिए वैद्युतअपघटन के उत्पाद अलग-अलग हो सकते हैं। वैद्युतअपघटन के उत्पाद वैद्युतअपघटनी सेल में उपस्थित विभिन्न ऑक्सीकारक एवं अपचायक स्पीशीज़ एवं उनके मानक इलैक्ट्रोड विभवों पर निर्भर करते हैं। इसके अतिरिक्त कुछ वैद्युत रासायनिक प्रक्रम यद्यपि संभव होते हैं, परंतु गतिकीय रूप में इतने धीमे होते हैं कि ये निम्न विभव पर घटित होते प्रतीत नहीं होते एवं ऐसी परिस्थिति में अतिरिक्त विभव (जिसे *अधिविभव* कहते हैं) लगाना पड़ता है; जो कि इन प्रक्रमों को और कठिन बना देता है।

उदाहरणार्थ यदि हम गलित NaCl का प्रयोग करें तो वैद्युतअपघटन के उत्पाद सोडियम धातु एवं क्लोरीन गैस होंगे। यहाँ हमारे पास केवल एक धनायन ($Na^+$) है जो कैथोड पर अपचित ($Na^+ + e^- \rightarrow Na$) होता है एवं एक ऋणायन ($Cl^-$) है जो ऐनोड पर ऑक्सीकृत ($Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$) होता है। सोडियम क्लोराइड के जलीय विलयन के वैद्युतअपघटन के दौरान NaOH, $Cl_2$ एवं $H_2$ उत्पाद बनते हैं। इसमें $Na^+$ एवं $Cl^-$ के अतिरिक्त $H^+$ एवं $OH^-$ आयन एवं विलायक अणु $H_2O$ भी उपस्थित होते हैं।





© NCERT not to be republished

कैथोड पर निम्नलिखित अभिक्रियाओं के मध्य अपचयन के लिए स्पर्धा होती है–

$$Na^+ (aq) + e^- \rightarrow Na (s) \qquad E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = -2.71 \text{ V}$$

$$H^+ (aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 (g) \qquad E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 0.00 \text{ V}$$

कैथोड पर अधिक $E^{\ominus}$ मान वाली अभिक्रिया को वरीयता प्राप्त होती है, अतः कैथोड पर निम्नलिखित अभिक्रिया होती है–

$$H^+ (aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 (g) \qquad (3.33)$$

परंतु $H_2O$ के वियोजन द्वारा $H^+(aq)$ उत्पन्न होता है, यानि कि–

$$H_2O (l) \rightarrow H^+ (aq) + OH^- (aq) \qquad (3.34)$$

अतः कैथोड पर नेट अभिक्रिया (3.33) एवं (3.34) के योग के रूप में लिखी जा सकती है। इसलिए–

$$H_2O (l) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2(g) + OH^- \qquad (3.35)$$

ऐनोड पर निम्नलिखित ऑक्सीकरण अभिक्रियाएं संभव हैं–

$$Cl^- (aq) \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 (g) + e^- \qquad E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 1.36 \text{ V} \qquad (3.36)$$

$$2H_2O (l) \rightarrow O_2 (g) + 4H^+(aq) + 4e^- \qquad E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 1.23 \text{ V} \qquad (3.37)$$

ऐनोड पर कम $E^{\ominus}$ वाली अभिक्रिया को वरीयता प्राप्त होती है इसलिए जल के ऑक्सीकरण को $Cl^-$ (aq) के ऑक्सीकरण की तुलना में वरीयता मिलनी चाहिए। परंतु ऑक्सीजन की अधिविभव के कारण अभिक्रिया (3.36) को वरीयता प्राप्त होती है। अतः समग्र अभिक्रिया निम्न प्रकार से संक्षेपित की जा सकती है–

$$NaCl (aq) \xrightarrow{H_2O} Na^+ (aq) + Cl^- (aq)$$

**कैथोड पर–** $H_2O(l) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2(g) + OH^- (aq)$

**ऐनोड पर–** $Cl^- (aq) \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2(g) + e^-$

**समग्र अभिक्रिया–**

$$NaCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq) + \frac{1}{2} H_2(g) + \frac{1}{2} Cl_2(g)$$

सांद्रता प्रभावों को समाहित करने के लिए मानक इलैक्ट्रोड विभवों के स्थान पर नेर्न्स्ट समीकरण (समीकरण 3.8) में दिए गए इलैक्ट्रोड विभव प्रतिस्थापित किए जाते हैं। सल्फ्यूरिक अम्ल के वैद्युतअपघटन में ऐनोड पर निम्नलिखित अभिक्रियाएं संभावित हैं।

$$2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \qquad E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = +1.23 \text{ V}, \qquad (3.38)$$

$$2SO_4^{2-} (aq) \rightarrow S_2O_8^{2-} (aq) + 2e^- \qquad E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 1.96 \text{ V} \qquad (3.39)$$

तनु सल्फ्यूरिक अम्ल में अभिक्रिया (3.38) को वरीयता प्राप्त होती है परंतु $H_2SO_4$ की उच्च सांद्रता पर अभिक्रिया (3.39) को वरीयता प्राप्त होती है।

### पाठ्यनिहित प्रश्न

**3.10** यदि एक धात्विक तार में 0.5 ऐम्पियर की धारा 2 घंटों के लिए प्रवाहित होती है तो तार में से कितने इलेक्ट्रॉन प्रवाहित होंगे?

**3.11** उन धातुओं की एक सूची बनाइए जिनका वैद्युतअपघटनी निष्कर्षण होता है।

**3.12** निम्नलिखित अभिक्रिया में $Cr_2O_7^{2-}$ आयनों के एक मोल के अपचयन के लिए कूलॉम में विद्युत् की कितनी मात्रा की आवश्यकता होगी?

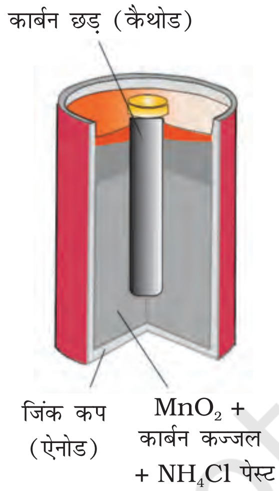
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

## 3.6 बैटरियाँ

कोई भी बैटरी (वास्तव में इसमें एक या एक से अधिक सेल श्रेणीबद्ध रहते हैं) या सेल जिसे हम विद्युत के स्रोत के रूप में प्रयोग में लाते हैं, मूलत: एक गैल्वेनी सेल है जो रेडॉक्स अभिक्रिया की रासायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में बदल देती है। किंतु बैटरी के प्रायोगिक उपयोग के लिए इसे हल्की तथा सुसंबद्ध होना चाहिए एवं प्रयोग में लाते समय इसकी वोल्टता में अधिक परिवर्तन नहीं होना चाहिए। बैटरियाँ मुख्यत: दो प्रकार की होती हैं– प्राथमिक बैटरियाँ एवं संचायक बैटरियाँ।

### 3.6.1 प्राथमिक बैटरियाँ

प्राथमिक बैटरियों में अभिक्रिया केवल एक बार होती है तथा कुछ समय तक प्रयोग के बाद बैटरी निष्क्रिय हो जाती है एवं पुन: प्रयोग में नहीं लाई जा सकती। इसका सबसे चिर-परिचित उदाहरण शुष्क सेल है जिसे इसके आविष्कारक के नाम पर **लैक्लांशे सेल** के नाम से जाना जाता है। ये सामान्य रूप में ट्रांजिस्टरों एवं घड़ियों में प्रयोग में लाई जाती हैं। इस सेल में ज़िंक का एक पात्र होता है जो ऐनोड का कार्य भी करता है तथा कार्बन (ग्रैफाइट) की छड़ जो चारों ओर से चूर्णित मैंगनीजडाईऑक्साइड तथा कार्बन से घिरी रहती है, कैथोड का कार्य करती है (चित्र 3.8)। इलैक्ट्रोडों के बीच का स्थान अमोनियम क्लोराइड ($NH_4Cl$) एवं ज़िंक क्लोराइड ($ZnCl_2$) के नम पेस्ट से भरा रहता है। इलैक्ट्रोड अभिक्रियाएं जटिल हैं परंतु इन्हें सन्निकट रूप से निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है–




*चित्र 3.8– एक व्यावसायिक शुष्क सेल ज़िंक के पात्र में ग्रैफाइट कैथोड के साथ, जिसमें ज़िंक पात्र ऐनोड का कार्य करता है।*

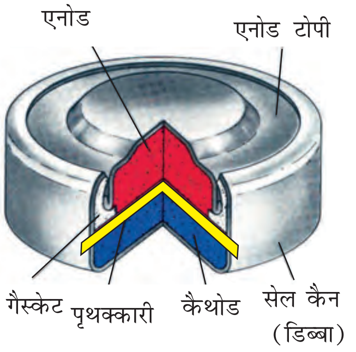
**ऐनोड–** $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

**कैथोड–** $MnO_2 + NH_4^+ + e^- \longrightarrow MnO(OH) + NH_3$

कैथोड की अभिक्रिया में मैंगनीज + 4 से + 3 ऑक्सीकरण अवस्था में अपचित हो जाता है। अभिक्रिया में उत्पन्न अमोनिया $Zn^{2+}$ के साथ संकुल $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ बनाती है। सेल का विभव लगभग 1.5 V होता है।

मर्क्यूरी सेल श्रवण यंत्र, घड़ियों आदि जैसी विद्युत् की कम मात्रा की आवश्यकता वाली युक्तियों के लिए उपयुक्त होती है (चित्र 3.9)। इसमें जिंक-मर्क्यूरी अमलगम ऐनोड का तथा

© NCERT not to be republished



*चित्र 3.9– सामान्यतः प्रयुक्त मर्क्यूरी सेल, जिंक अपचायक तथा मर्क्यूरी (II) ऑक्साइड ऑक्सीकारक हैं।*

HgO एवं कार्बन का पेस्ट कैथोड का कार्य करता है। KOH एवं ZnO का पेस्ट वैद्युतअपघट्य होता है। सेल की इलैक्ट्रोड अभिक्रियाएं नीचे दी गई हैं–

**ऐनोड–** $Zn(Hg) + 2OH^- \longrightarrow ZnO(s) + H_2O + 2e^-$

**कैथोड–** $HgO + H_2O + 2e^- \longrightarrow Hg(l) + 2OH^-$

समग्र सेल अभिक्रिया निम्न प्रकार से निरूपित की जाती है–

$Zn(Hg) + HgO(s) \longrightarrow ZnO(s) + Hg(l)$

सेल विभव लगभग 1.35 V होता है तथा संपूर्ण कार्य अवधि में स्थिर रहता है; क्योंकि समग्र सेल अभिक्रिया में कोई भी ऐसा आयन नहीं है जिसकी सांद्रता विलयन में होने के कारण, सेल की संपूर्ण कार्य अवधि में बदल सकती हो।

### 3.6.2 संचायक बैटरियाँ (Secondary Batteries)

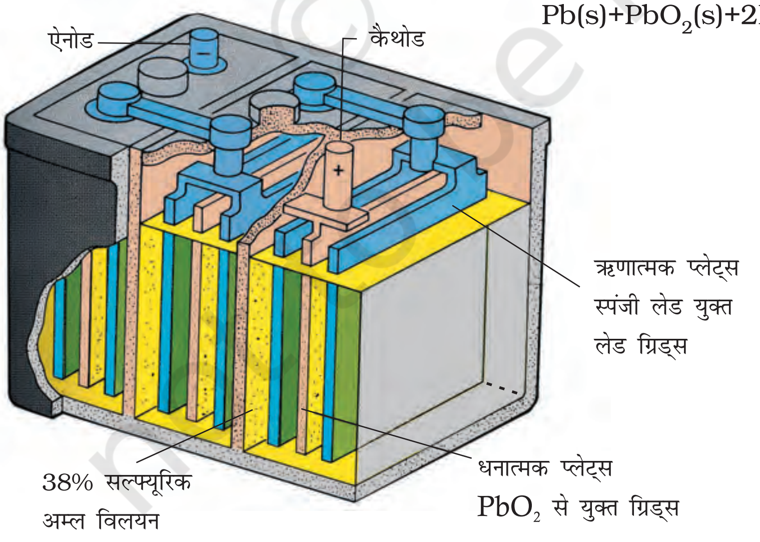
एक संचायक सेल को उपयोग के बाद विपरीत दिशा में विद्युत धारा के प्रवाह द्वारा पुनः आवेशित कर फिर से प्रयोग में लाया जा सकता है। एक अच्छी संचायक सेल अनेक बार डिस्चार्ज एवं चार्ज के चक्रण से गुजर सकती है। सबसे महत्वपूर्ण संचायक सेल लेड संचायक बैटरी है (चित्र 3.10), जिसे सामान्यतः वाहनों एवं इन्वर्टरों में प्रयोग किया जाता है। इसमें ऐनोड लेड का बना होता है तथा कैथोड लेड डाइऑक्साइड ($PbO_2$) से भरे हुए लेड का ग्रिड होता है। 38% सल्फ्यूरिक अम्ल का विलयन वैद्युतअपघट्य का कार्य करता है। जब बैटरी उपयोग में होती है तो निम्नलिखित सेल अभिक्रियाएं होती हैं–

**ऐनोड–** $Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$

**कैथोड–** $PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

इस प्रकार कैथोड एवं ऐनोड अभिक्रियाओं को मिलाकर समग्र सेल अभिक्रिया निम्नलिखित है–

$$Pb(s)+PbO_2(s)+2H_2SO_4(aq) \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$$



*चित्र 3.10– लेड संचायक सेल*

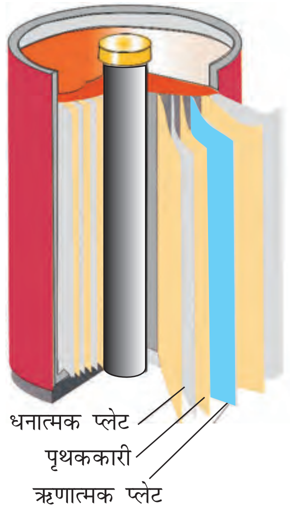
बैटरी को आवेशित करने पर अभिक्रिया उत्क्रमित हो जाती है तथा ऐनोड एवं कैथोड भी क्रमशः $PbSO_4(s)$ Pb एवं $PbO_2$ में बदल जाते हैं।

दूसरा महत्वपूर्ण संचायक सेल निकैल कैडमियम सेल (चित्र 3.11) है जिसकी कार्य अवधि लेड संचायक बैटरी से अधिक है किंतु इसकी निर्माण लागत अधिक है। हम इस सेल की क्रियाविधि तथा चार्ज एवं डिस्चार्ज की प्रक्रिया में होने वाली इलैक्ट्रोड अभिक्रियाओं का विस्तृत वर्णन नहीं करेंगे। डिस्चार्ज की प्रक्रिया में होने वाली समग्र अभिक्रिया निम्नलिखित है–

$$Cd(s)+2Ni(OH)_3(s) \rightarrow CdO(s) +2Ni(OH)_2(s) +H_2O(l)$$



2022-23

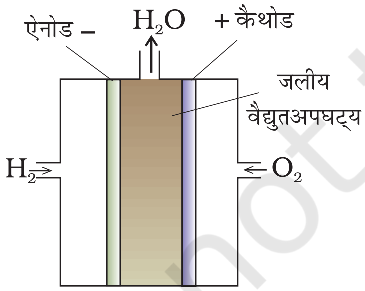



*चित्र 3.11– एक पुन: आवेशन योग्य बेलनाकार जेली व्यवस्था में, नम सोडियम या पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड से निमज्जित परत से पृथक्कृत निकैल कैडमियम सेल।*

## 3.7 ईंधन सेल

ऊष्मीय संयंत्रों से विद्युत उत्पादन बहुत अधिक उपयोगी विधि नहीं है तथा यह प्रदूषण का एक बड़ा स्रोत है। ऐसे संयंत्रों में जीवाश्मी ईंधनों (कोयला, गैस या तेल) की रासायनिक ऊर्जा (दहन ऊष्मा) का उपयोग पहले जल को उच्च दाब की वाष्प में बदलने में किया जाता है जिसका उपयोग टरबाइन को चलाकर विद्युत उत्पादन में किया जाता है। हम जानते हैं कि गैल्वैनी सेल रासायनिक ऊर्जा को सीधे ही विद्युत ऊर्जा में बदल देती है एवं इसकी दक्षता भी अधिक है। अब ऐसे सेलों का निर्माण संभव है जिनमें अभिकर्मकों को लगातार इलैक्ट्रोडों पर उपलब्ध कराया जा सकता है तथा उत्पादों को वैद्युतअपघट्य कक्ष से लगातार हटाया जा सकता है। ऐसी गैल्वैनी सेलों को जिनमें हाइड्रोजन, मेथेन एवं मेथेनॉल आदि जैसे ईंधनों की दहन ऊर्जा को सीधे ही विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित किया जाता है, **ईंधन सेल** कहते हैं।

सबसे अधिक सफल ईंधन सेल में हाइड्रोजन एवं ऑक्सीजन के संयोग से जल बनने की अभिक्रिया का उपयोग किया जाता है (चित्र 3.12)। इस सेल को अपोलो अंतरिक्ष कार्यक्रम में विद्युत ऊर्जा प्रदान करने के लिए प्रयोग में लाया गया था। इस अभिक्रिया से प्राप्त जल वाष्प को संघनित कर उसका उपयोग अंतरिक्ष यात्रियों के लिए पेयजल के रूप में किया गया था। सेल में हाइड्रोजन एवं ऑक्सीजन गैसों के बुलबुलों को सरंध्र कार्बन इलैक्ट्रोडों के माध्यम से सांद्र जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन में प्रवाहित किया जाता है। इलैक्ट्रोड अभिक्रिया की दर बढ़ाने के लिए सूक्ष्म विभाजित प्लैटिनम या पैलेडियम धातु, जैसे उत्प्रेरकों को इलैक्ट्रोडों में समावेशित किया जाता है। इलैक्ट्रोड अभिक्रियाएं नीचे दी गई हैं–




*चित्र 3.12– ईंधन सेल जो $H_2$ और $O_2$ का उपयोग कर विद्युत उत्पादन करती है।*

**कैथोड–** $O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$

**ऐनोड–** $2H_2(g) + 4OH^-(aq) \longrightarrow 4H_2O(l) + 4e^-$

समग्र अभिक्रिया इस प्रकार है–

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$$

जब तक अभिक्रियकों की आपूर्ति होती है, सेल लगातार कार्य करती है। ऊष्मीय संयंत्रों की तुलना में जिनकी दक्षता 40% होती है, ईंधन सेल 70% दक्षता के साथ विद्युत उत्पादित करती हैं। ईंधन सेलों की दक्षता बढ़ाने के लिए नए इलैक्ट्रोड पदार्थ उन्नत



© NCERT not to be republished

उत्प्रेरक एवं वैद्युतअपघट्यों के विकास में बहुत अधिक उन्नति हुई है। इनका उपयोग वाहनों में प्रयोग के तौर पर किया गया है। ईंधन सेल प्रदूषण मुक्त होते हैं एवं भविष्य में इनके महत्व को देखते हुए अनेक प्रकार के ईंधन सेलों को निर्मित कर उनका परीक्षण किया गया है।

## 3.8 संक्षारण

संक्षारण धातुओं की सतह को ऑक्साइड या धातु के अन्य लवणों से मंद गति से आव्रणित कर देता है। लोहे में जंग लगना, चाँदी का बदरंग होना, कॉपर एवं पीतल पर हरे रंग का लेप होना, संक्षारण के कुछ उदाहरण हैं। यह भवनों, पुलों, जहाज़ों तथा धातुओं से बनी सभी वस्तुओं, विशेषकर लोहे से बनी वस्तुओं को अत्यधिक क्षति पहुँचाता है। संक्षारण के कारण हमें प्रतिवर्ष करोड़ों रुपयों की हानि होती है।

संक्षारण में, धातु ऑक्सीजन को इलेक्ट्रॉन देकर ऑक्सीकृत हो जाती है एवं उसका ऑक्साइड बन जाता है। लोहे का संक्षारण (सामान्यत: जिसे जंग लगना कहते हैं) जल एवं वायु की उपस्थिति में होता है। संक्षारण का रसायन बहुत जटिल है परंतु इसे मुख्यत: वैद्युतरासायनिक परिघटना माना जा सकता है। लोहे से बनी किसी वस्तु के विशेष स्थल पर जब ऑक्सीकरण होता है तो वह स्थान ऐनोड का कार्य करता है (चित्र 3.13) तथा इसे हम निम्नलिखित अभिक्रिया से व्यक्त कर सकते हैं–

**ऐनोड–** $2\,Fe\,(s) \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + 4\,e^-$ $\quad E^{\ominus}_{(Fe^{2+}/Fe)} = -0.44\ V$

ऐनोडी स्थल पर मुक्त इलेक्ट्रॉन, धातु के माध्यम से संचालन कर धातु के दूसरे स्थल पर पहुँचते हैं तथा वहाँ $H^+$ आयन की उपस्थिति में ऑक्सीजन का अपचयन करते हैं। (समझा जाता है कि $H^+$ आयन $CO_2$ के जल में घुलने से बने $H_2CO_3$ से प्राप्त होते हैं। हाइड्रोजन आयन वायुमंडल में उपस्थित अन्य अम्लीय ऑक्साइडों के जल में घुलने से भी उपलब्ध हो सकते हैं)। यह स्थल निम्नलिखित अभिक्रिया के कारण कैथोड की तरह व्यवहार करता है–

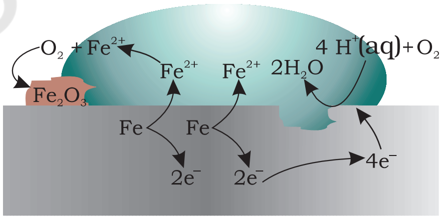
**कैथोड–** $O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O\,(l);$ $\quad E^{\ominus}_{H^+|O_2|H_2O} = 1.23V$

**समग्र अभिक्रिया–** $2Fe(s) + O_2(g) + 4H^+(aq) \longrightarrow 2Fe^{2+}(aq) + 2\,H_2O\,(l);$ $\quad E^{\ominus}_{(\text{सेल})} = 1.67\ V$

इसके उपरांत वायुमंडलीय ऑक्सीजन द्वारा फेरस आयन और अधिक आक्सीकृत होकर फेरिक आयनों में बदल जाते हैं जो जलयोजित फेरिक ऑक्साइड ($Fe_2O_3\,x\,H_2O$) बनाकर जंग के रूप में दिखाई देते हैं एवं इसके साथ ही हाइड्रोजन आयन पुन: उत्पन्न हो जाते हैं।

संक्षारण की रोकथाम अत्यधिक महत्वपूर्ण है। इससे न केवल धन की बचत होती है अपितु पुलों के टूटने या संक्षारण के कारण किसी महत्वपूर्ण घटक के निष्क्रिय होने जैसी दुर्घटनाओं को रोकने में मदद मिलती है। संक्षारक निरोध की सबसे सरल विधि है, धात्विक सतह को वायुमंडल के संपर्क में न आने देना। यह सतह को पेंट या अन्य रसायनों (उदाहरण, बिसफीनॉल) से लेपित करके किया जा सकता है। एक अन्य सरल विधि है, सतह को किसी अन्य ऐसी धातु (Sn, Zn आदि) से आच्छादित करना जो अक्रिय हो या वस्तु की रक्षा के लिए क्रिया में भाग ले। एक वैद्युतरासायनिक विधि है, किसी अन्य ऐसी धातु (जैसे– Mg, Zn आदि) का उत्सर्ग इलैक्ट्रोड उपलब्ध कराना, जो स्वयं संक्षारित होकर वस्तु की रक्षा करती है।

*चित्र 3.13– लोहे का वायुमंडल में संक्षारण*




**ऑक्सीकरण–** $Fe\,(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$

**अपचयन–** $O_2\,(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$

**वायुमंडलीय ऑक्सीकरण–**

$2Fe^{2+}(aq) + 2H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s) + 4H^+(aq)$

© NCERT not to be republished

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**3.13** चार्जिंग के दौरान प्रयुक्त पदार्थों का विशेष उल्लेख करते हुए लेड संचायक सेल की चार्जिंग क्रियाविधि का वर्णन रासायनिक अभिक्रियाओं की सहायता से कीजिए।

**3.14** हाइड्रोजन को छोड़कर ईंधन सेलों में प्रयुक्त किये जा सकने वाले दो अन्य पदार्थ सुझाइए।

**3.15** समझाइए कि कैसे लोहे पर जंग लगने का कारण एक वैद्युतरासायनिक सेल बनना माना जाता है।

## हाइड्रोजन का अर्थशास्त्र

वर्तमान में हमारी अर्थव्यवस्था को चलाने वाले ऊर्जा के मुख्य स्रोत जीवाश्म ईंधन जैसे कोयला, तेल और गैस हैं। जैसे-जैसे धरती पर लोग अपना जीवन स्तर सुधारना चाहते हैं, तदनुसार उनकी ऊर्जा की आवश्यकता भी बढ़ेगी। वास्तव में, ऊर्जा का प्रति व्यक्ति उपभोग विकास का पैमाना माना जाता है। बेशक इसमें यह माना गया है कि ऊर्जा उत्पादन कार्यों में प्रयुक्त होती है न कि व्यर्थ ही गँवाई जाती है। हम पहले से ही जानते हैं कि 'ग्रीन हाउस प्रभाव' जीवाश्म ईंधनों के दहन से उत्पन्न कार्बन डाइऑक्साइड का ही परिणाम है। इससे पृथ्वी की सतह का ताप बढ़ रहा है तथा इससे ध्रुवीय बर्फ़ पिघलने लगी है एवं महासागरों का स्तर बढ़ने लगा है। इससे समुद्रों के किनारे के निम्नस्तरीय क्षेत्रों में बाढ़ आ जाएगी एवं कुछ राष्ट्र जो कि द्वीप हैं, जैसे मालदीव, के पूर्णतः डूब जाने का खतरा है। इस प्रकार के प्रलय से बचने के लिए हमें कार्बन युक्त ईंधनों के प्रयोग को सीमित करने की आवश्यकता है। हाइड्रोजन इसका आदर्श विकल्प है; क्योंकि इसके दहन से केवल जल बनता है। यह हाइड्रोजन सौर ऊर्जा द्वारा जल के वियोजन से प्राप्त होनी चाहिए। इस प्रकार हाइड्रोजन ऊर्जा के एक नवीकरणीय एवं अप्रदूषक स्रोत के रूप में प्रयोग की जा सकती है। यही हाइड्रोजन अर्थशास्त्र की परिकल्पना है। जल के वैद्युतअपघटन से हाइड्रोजन का उत्पादन एवं ईंधन सेल में हाइड्रोजन का दहन दोनों ही भविष्य में महत्वपूर्ण होंगे। ये दोनों ही तकनीकें वैद्युतरासायनिक सिद्धांतों पर आधारित हैं।

## सारांश

एक **वैद्युतरासायनिक सेल** में दो धात्विक इलैक्ट्रोड वैद्युतअपघटनी विलयन (विलयनों) में निमज्जित रहते हैं। इस प्रकार वैद्युतरासायनिक सेल का एक महत्वपूर्ण घटक आयनिक चालक या वैद्युतअपघट्य है। वैद्युतरासायनिक सेल दो प्रकार के होती हैं। **गैल्वेनी सेल** में एक **स्वतः रेडॉक्स अभिक्रिया** की **रासायनिक ऊर्जा** विद्युत ऊर्जा में रूपान्तरित होती है, जबकि **वैद्युतअपघटनी सेल** में विद्युत ऊर्जा का उपयोग एक **अस्वतः रेडॉक्स अभिक्रिया** को कराने में होता है। एक उपयुक्त विलयन में **निमज्जित** इलैक्ट्रोड का **मानक इलैक्ट्रोड विभव हाइड्रोजन** इलैक्ट्रोड के सापेक्ष में परिभाषित किया जाता है, जिसका मानक विभव शून्य माना जाता है। सेल का मानक विभव कैथोड एवं ऐनोड के मानक विभवों के अंतर से प्राप्त किया जाता है ( $E^\ominus_{(\text{सेल})} = E^\ominus_{\text{कैथोड}} - E^\ominus_{\text{ऐनोड}}$ ) सेलों के मानक विभव, सेल में होने वाली अभिक्रिया की मानक गिब्ज़ ऊर्जा ($\Delta_r G^\ominus = -nFE^\ominus_{(\text{सेल})}$) एवं साम्यावस्था स्थिरांक ($\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$) से संबंधित होते हैं। इलैक्ट्रोडों एवं सेलों के विभवों की सांद्रता पर निर्भरता नेर्न्स्ट समीकरण द्वारा दी जाती है।

एक वैद्युतअपघटनी विलयन की चालकता, $\kappa$, वैद्युतअपघट्य की सांद्रता, विलायक की प्रकृति एवं ताप पर निर्भर करती है। **मोलर चालकता**, $\Lambda_m$, को $\Lambda_m = \kappa / c$ द्वारा परिभाषित किया जाता है जहाँ $c$ मोलर सांद्रता है। सांद्रता घटने के साथ चालकता घटती है जबकि **मोलर चालकता** बढ़ती है। प्रबल वैद्युतअपघट्यों के लिए यह सांद्रता घटने के साथ धीमे-धीमे बढ़ती है जबकि तनु विलयनों में दुर्बल वैद्युतअपघट्यों के लिए यह वृद्धि बहुत तेज़ी से होती है। कोलराउश ने पाया कि किसी वैद्युतअपघट्य की अनंत तनुता पर मोलर चालकता उन आयनों की मोलर चालकताओं के योगदान के तुल्य होती है जिनमें यह वियोजित होता है। इसे **आयनों के स्वतंत्र अभिगमन का नियम** कहते हैं एवं इसके कई अनुप्रयोग हैं। वैद्युतरासायनिक सेल में उपस्थित विलयन में विद्युत का संचालन आयनों द्वारा होता है परंतु ऑक्सीकरण एवं अपचयन की प्रक्रिया इलैक्ट्रोडों पर होती है। **बैटरियाँ** एवं **ईंधन सेल** गैल्वेनी सेलों के बहुत उपयोगी रूप हैं। धातुओं का संक्षारण आवश्यक रूप से एक वैद्युतरासायनिक परिघटना है। वैद्युतरासायनिक सिद्धांत हाइड्रोजन-अर्थशास्त्र के संगत हैं।

© NCERT not to be republished

# अभ्यास

**3.1** निम्नलिखित धातुओं को उस क्रम में व्यवस्थित कीजिए जिसमें वे एक दूसरे को उनके लवणों के विलयनों में से प्रतिस्थापित करती हैं।

Al, Cu, Fe, Mg एवं Zn.

**3.2** नीचे दिए गए मानक इलैक्ट्रोड विभवों के आधार पर धातुओं को उनकी बढ़ती हुई अपचायक क्षमता के क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

$K^+/K = -2.93V$, $Ag^+/Ag = 0.80V$,

$Hg^{2+}/Hg = 0.79V$

$Mg^{2+}/Mg = -2.37$ V, $Cr^{3+}/Cr = -0.74V$

**3.3** उस गैल्वैनी सेल को दर्शाइए जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है–

$Zn(s)+2Ag^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq)+2Ag(s)$, अब बताइए–

(i) कौन-सा इलैक्ट्रोड ऋणात्मक आवेशित है?

(ii) सेल में विद्युत-धारा के वाहक कौन से हैं?

(iii) प्रत्येक इलैक्ट्रोड पर होने वाली अभिक्रिया क्या है?

**3.4** निम्नलिखित अभिक्रियाओं वाले गैल्वैनी सेल का मानक सेल-विभव परिकलित कीजिए।

(i) $2Cr(s) + 3Cd^{2+}(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3Cd$

(ii) $Fe^{2+}(aq) + Ag^+(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + Ag(s)$

उपरोक्त अभिक्रियाओं के लिए $\Delta_r G^\ominus$ एवं साम्य स्थिरांकों की भी गणना कीजिए।

**3.5** निम्नलिखित सेलों की 298 K पर नेर्न्स्ट समीकरण एवं emf लिखिए।

(i) $Mg(s)|Mg^{2+}(0.001M)||Cu^{2+}(0.0001M)|Cu(s)$

(ii) $Fe(s)|Fe^{2+}(0.001M)||H^+(1M)|H_2(g)(1bar)|Pt(s)$

(iii) $Sn(s)|Sn^{2+}(0.050M)||H^+(0.020M)|H_2(g)$ (1 bar)$|Pt(s)$

(iv) $Pt(s)|Br^-(0.010M)|Br_2(l)||H^+(0.030M)|H_2(g)$ (1 bar)$|Pt(s)$.

**3.6** घड़ियों एवं अन्य युक्तियों में अत्यधिक उपयोग में आने वाली बटन सेलों में निम्नलिखित अभिक्रिया होती है–

$Zn(s) + Ag_2O(s) + H_2O(l) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Ag(s) + 2OH^-(aq)$

अभिक्रिया के लिए $\Delta_r G^\ominus$ एवं $E^\ominus$ ज्ञात कीजिए।

**3.7** किसी वैद्युतअपघट्य के विलयन की चालकता एवं मोलर चालकता की परिभाषा दीजिये। सांद्रता के साथ इनके परिवर्तन की विवेचना कीजिए।

**3.8** 298 K पर 0.20M KCl विलयन की चालकता 0.0248 S $cm^{-1}$ है। इसकी मोलर चालकता का परिकलन कीजिए।

**3.9** 298 K पर एक चालकता सेल जिसमें 0.001 M KCl विलयन है, का प्रतिरोध 1500 Ω है। यदि 0.001M KCl विलयन की चालकता 298 K पर $0.146 \times 10^{-3}$ S $cm^{-1}$ हो तो सेल स्थिरांक क्या है?

**3.10** 298 K पर सोडियम क्लोराइड की विभिन्न सांद्रताओं पर चालकता का मापन किया गया जिसके आँकड़े निम्नलिखित हैं–

| सांद्रता/M | 0.001 | 0.010 | 0.020 | 0.050 | 0.100 |
|---|---|---|---|---|---|
| $10^2 \times \kappa$/S $m^{-1}$ | 1.237 | 11.85 | 23.15 | 55.53 | 106.74 |

सभी सांद्रताओं के लिए $\Lambda_m$ का परिकलन कीजिए एवं $\Lambda_m$ तथा $c^{1/2}$ के मध्य एक आलेख खींचिए। $\Lambda_m^\circ$ का मान ज्ञात कीजिए।



© NCERT not to be republished

**3.11** 0.00241 M ऐसीटिक अम्ल की चालकता $7.896 \times 10^{-5}$ S $cm^{-1}$ है। इसकी मोलर चालकता को परिकलित कीजिए। यदि ऐसीटिक अम्ल के लिए $\Lambda_m^0$ का मान 390.5 S $cm^2$ $mol^{-1}$ हो तो इसका वियोजन स्थिरांक क्या है?

**3.12** निम्नलिखित के अपचयन के लिए कितने आवेश की आवश्यकता होगी?

(i) 1 मोल $Al^{3+}$ को Al में

(ii) 1 मोल $Cu^{2+}$ को Cu में

(iii) 1 मोल $MnO_4^-$ को $Mn^{2+}$ में

**3.13** निम्नलिखित को प्राप्त करने में कितने फैराडे विद्युत की आवश्यकता होगी?

(i) गलित $CaCl_2$ से 20.0 g Ca

(ii) गलित $Al_2O_3$ से 40.0 g Al

**3.14** निम्नलिखित को ऑक्सीकृत करने के लिए कितने कूलॉम विद्युत आवश्यक है?

(i) 1 मोल $H_2O$ को $O_2$ में।

(ii) 1 मोल FeO को $Fe_2O_3$ में।

**3.15** $Ni(NO_3)_2$ के एक विलयन का प्लैटिनम इलैक्ट्रोडों के बीच 5 ऐम्पियर की धारा प्रवाहित करते हुए 20 मिनट तक विद्युत अपघटन किया गया। Ni की कितनी मात्रा कैथोड पर निक्षेपित होगी?

**3.16** $ZnSO_4$, $AgNO_3$ एवं $CuSO_4$ विलयन वाले तीन वैद्युतअपघटनी सेलों A,B,C को श्रेणीबद्ध किया गया एवं 1.5 ऐम्पियर की विद्युतधारा, सेल B के कैथोड पर 1.45 g सिल्वर निक्षेपित होने तक लगातार प्रवाहित की गई। विद्युतधारा कितने समय तक प्रवाहित हुई? निक्षेपित कॉपर एवं जिंक का द्रव्यमान क्या होगा?

**3.17** तालिका 3.1 में दिए गए मानक इलेक्ट्रोड विभवों की सहायता से अनुमान लगाइए कि क्या निम्नलिखित अभिकर्मकों के बीच अभिक्रिया संभव है?

(i) $Fe^{3+}$(aq) और $I^-$(aq)

(ii) $Ag^+$ (aq) और Cu(s)

(iii) $Fe^{3+}$ (aq) और $Br^-$(aq)

(iv) Ag(s) और $Fe^{3+}$(aq)

(v) $Br_2$ (aq) और $Fe^{2+}$(aq).

**3.18** निम्नलिखित में से प्रत्येक के लिए वैद्युतअपघटन से प्राप्त उत्पाद बताइए।

(i) सिल्वर इलैक्ट्रोडों के साथ $AgNO_3$ का जलीय विलयन

(ii) प्लैटिनम इलैक्ट्रोडों के साथ $AgNO_3$ का जलीय विलयन

(iii) प्लैटिनम इलैक्ट्रोडों के साथ $H_2SO_4$ का तनु विलयन

(iv) प्लैटिनम इलैक्ट्रोडों के साथ $CuCl_2$ का जलीय विलयन

## कुछ पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर

**3.5** $E_{(\text{सेल})} = 0.91V$

**3.6** $\Delta_r G^\ominus = -45.54$ kJ $mol^{-1}$, $K_c = 9.62 \times 10^7$

**3.7** 0.114, $3.67 \times 10^{-4}$ mol $L^{-1}$

© NCERT not to be republished

12087CH04

# एकक 4

# रासायनिक बलगतिकी

## उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप–

- औसत एवं तात्कालिक अभिक्रिया वेग को परिभाषित कर सकेंगे;
- अभिक्रिया वेग को अभिक्रियकों अथवा उत्पादों की सांद्रता में समय के साथ परिवर्तन के पद में लिख सकेंगे ;
- प्रारंभिक तथा जटिल अभिक्रियाओं में विभेद कर सकेंगे;
- अभिक्रियाओं की आण्विकता तथा कोटि में अंतर कर सकेंगे;
- वेग स्थिरांक की परिभाषा कर सकेंगे;
- वेग स्थिरांक पर अभिक्रियकों की सांद्रता, ताप तथा उत्प्रेरक की निर्भरता का वर्णन कर सकेंगे;
- शून्य एवं प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं के लिए समाकलित वेग समीकरण की व्युत्पत्ति कर सकेंगे;
- शून्य एवं प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं के लिए वेग स्थिरांक का निर्धारण कर सकेंगे;
- संघट्टवाद (Collision Theory) का वर्णन कर सकेंगे।

*"रासायनिक बलगतिकी हमें यह समझने में सहायता करती है कि अभिक्रियाएं कैसे होती हैं।"*

रसायन स्वाभाविक रूप से परिवर्तन से संबंधित विज्ञान है। रासायनिक अभिक्रिया द्वारा विशिष्ट गुणों से युक्त पदार्थों का अन्य गुणों से युक्त विभिन्न पदार्थों में परिवर्तन होता है। किसी रासायनिक अभिक्रिया में रसायनज्ञ निम्नलिखित तथ्य जानने का प्रयत्न करते हैं–

क) रासायनिक अभिक्रिया होने की संभावना को, जो कि ऊष्मागतिकी से निर्धारित की जा सकती है (आप जानते हैं कि स्थिर ताप एवं दाब पर जिस अभिक्रिया के लिए $\Delta G < 0$ होती है वह अभिक्रिया संभाव्य होती है);

ख) किस सीमा तक अभिक्रिया होगी, इसे रासायनिक साम्य से निर्धारित किया जा सकता है;

ग) अभिक्रिया का वेग अर्थात् अभिक्रिया द्वारा साम्यावस्था तक पहुँचने में लगने वाला समय।

रासायनिक अभिक्रिया को पूर्ण रूप से समझने के लिए अभिक्रिया की संभाव्यता तथा सीमा के साथ-साथ इसके वेग तथा उसको निर्धारित करने वाले कारकों को जानना भी समान रूप से महत्वपूर्ण है। उदाहरणार्थ– कौन से प्राचल निर्धारित करते हैं कि खाद्य पदार्थ कितनी शीघ्र खराब (Spoil) होगा? दाँत भरने के लिए शीघ्र जमने वाले पदार्थ कैसे अभिकल्प किए जाएं? अथवा स्वचालित इंजन में ईंधन के दहन की दर कैसे नियंत्रित होती है? इन सभी प्रश्नों का उत्तर रसायन विज्ञान की उस शाखा द्वारा मिलता है, जिसमें अभिक्रिया वेग तथा इसकी क्रियाविधि का अध्ययन किया जाता है, जिसे **रासायनिक बलगतिकी** कहते हैं। 'Kinetics' (बलगतिकी) शब्द की व्युत्पत्ति ग्रीक भाषा के शब्द 'Kinesis' से हुई है जिसका अर्थ होता है गति। ऊष्मागतिकी केवल अभिक्रिया की संभाव्यता बताती है जबकि रासायनिक

© NCERT not to be republished

बलगतिकी अभिक्रिया की गति बताती है। उदाहरणार्थ ऊष्मागतिकीय आँकड़े दर्शाते हैं कि हीरे को ग्रैफाइट में परिवर्तित किया जा सकता है परंतु वास्तव में इस परिवर्तन की गति इतनी मंद होती है कि परिवर्तन बिल्कुल भी परिलक्षित नहीं होता। अत: अधिकांश लोग समझते हैं कि 'हीरा सदैव ही हीरा रहता है'। बलगतिकीय अध्ययन न केवल रासायनिक अभिक्रिया के वेग को निर्धारित करने में मदद करते हैं अपितु उन स्थितियों का भी वर्णन करते हैं जिनसे अभिक्रिया वेग में परिवर्तन लाया जा सकता है। कुछ कारक जैसे सांद्रता, ताप, दाब तथा उत्प्रेरक अभिक्रिया के वेग को प्रभावित करते हैं। स्थूल स्तर पर हमारी रुचि पदार्थों की कितनी मात्रा प्रयुक्त अथवा निर्मित हुई है और इनके उपभोग अथवा निर्मित होने की दर में होती है। आण्विक स्तर पर अभिक्रिया की क्रियाविधि में, संघट्ट करने वाले अणुओं के विन्यास तथा ऊर्जा को सम्मिलित करते हुए विचार-विमर्श किया जाता है।

इस एकक में, हम अभिक्रिया के औसत एवं तात्कालिक वेग तथा इन्हें प्रभावित करने वाले कारकों का अध्ययन करेंगे। संघट्टवाद (Collision Theory) के विषय में कुछ प्रारंभिक जानकारी भी इसमें दी गई है। तथापि इन सबको समझने के लिए, आइए, हम पहले अभिक्रिया वेग के विषय में समझें।

## 4.1 रासायनिक अभिक्रिया वेग

कुछ अभिक्रियाएं, जैसे आयनिक अभिक्रियाएं अत्यधिक तीव्र गति से होती हैं। उदाहरणार्थ, सिल्वर नाइट्रेट के जलीय विलयन में सोडियम क्लोराइड का जलीय विलयन मिलाने पर सिल्वर क्लोराइड का अवक्षेपण अतिशीघ्र होता है। दूसरी ओर कुछ अभिक्रियाएं बहुत मंद होती हैं, जैसे– वायु व आर्द्रता की उपस्थिति में लोहे पर जंग लगना। कुछ अभिक्रियाएं ऐसी भी होती हैं जो मध्यम वेग से होती हैं, जैसे– इक्षु-शर्करा का प्रतिलोमन तथा स्टार्च का जलअपघटन। क्या आप प्रत्येक संवर्ग की अभिक्रियाओं के अन्य उदाहरण सोच सकते हैं?

आप जानते ही होंगे कि स्वचालित वाहन की गति को उसकी स्थिति परिवर्तन अथवा निश्चित समय में तय की गई दूरी के बीच संबंध से व्यक्त करते हैं। इसी प्रकार से किसी अभिक्रिया की गति अथवा वेग को इकाई समय में अभिक्रियकों अथवा उत्पादों की सांद्रता में परिवर्तन के रूप में परिभाषित किया जा सकता हैं। अधिक सुस्पष्टता के लिए इसे–

(i) किसी एक अभिक्रियक की सांद्रता में ह्रास की दर अथवा

(ii) किसी एक उत्पाद की सांद्रता में वृद्धि की दर के द्वारा व्यक्त करते हैं।

एक काल्पनिक अभिक्रिया पर यह मानते हुए विचार करें कि आयतन स्थिर है, अभिक्रियक R का एक मोल उत्पाद P का एक मोल निर्मित करता है।

$$R \rightarrow P$$

यदि समय $t_1$ एवं $t_2$ पर R एवं P की सांद्रताएं क्रमशः $[R]_1$ एवं $[P]_1$ तथा $[R]_2$ एवं $[P]_2$ हों तब–

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

$$\Delta[R] = [R]_2 - [R]_1$$

$$\Delta[P] = [P]_2 - [P]_1$$





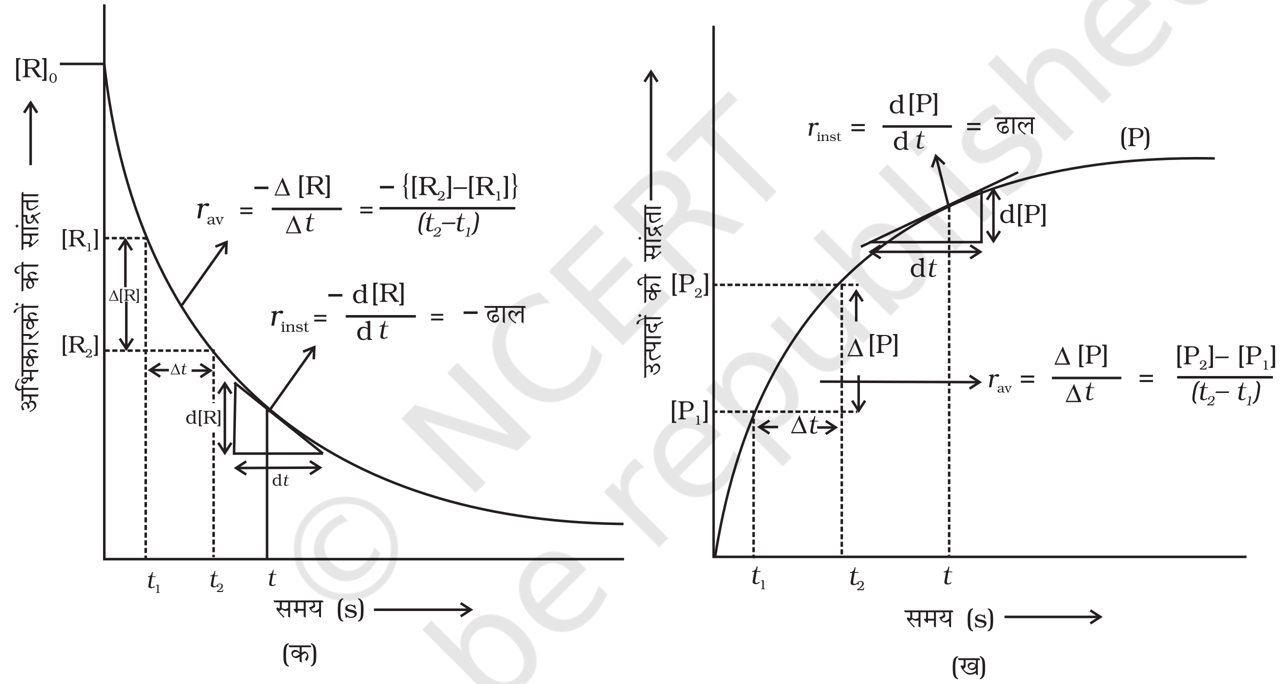
© NCERT not to be republished

उक्त व्यंजकों में बड़ा कोष्ठक मोलर सांद्रता व्यक्त करने के लिए प्रयुक्त किया जाता है।

$$\text{R में ह्रास होने की दर} = \frac{\text{R की सांद्रता में ह्रास}}{\text{समय}} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} \qquad (4.1)$$

$$\text{P में वृद्धि की दर} = \frac{\text{P की सांद्रता में वृद्धि}}{\text{समय}} = +\frac{\Delta[P]}{\Delta t} \qquad (4.2)$$

क्योंकि अभिक्रियकों की सांद्रता घटती है अतः $\Delta[R]$ एक ऋणात्मक मात्रा है। अभिक्रिया वेग को धनात्मक मात्रा में प्राप्त करने के लिए इसे $-1$ से गुणा करते हैं। समीकरण 4.1 तथा 4.2 औसत अभिक्रिया वेग, $r_{av}$ को निरूपित करते हैं। औसत अभिक्रिया वेग अभिक्रियकों अथवा उत्पादों के सांद्रता परिवर्तन तथा परिवर्तन में प्रत्युक्त समय पर निर्भर करता है (चित्र 4.1)।




*चित्र 4.1– अभिक्रिया का तात्क्षणिक एवं औसत वेग*

**अभिक्रिया वेग की इकाइयाँ**

समीकरण 4.1 एवं 4.2 से स्पष्ट है कि अभिक्रिया वेग की इकाई, सांद्रता समय$^{-1}$ है। उदाहरणार्थ, यदि सांद्रता की इकाई mol $L^{-1}$ तथा समय की इकाई सेकेंड में ली जाए तो अभिक्रिया वेग की इकाई mol $L^{-1}$ $s^{-1}$ होगी। तथापि, गैसीय अभिक्रियाओं में जब गैसों की सांद्रता आंशिक दाब द्वारा व्यक्त की जाती है, तब वेग की इकाई atm $s^{-1}$ होगी। सारणी 4.1 से यह देखा जा सकता है कि औसत वेग का मान $1.90 \times 10^{-4}$ mol $L^{-1}$ $s^{-1}$ से $0.40 \times 10^{-4}$ mol $L^{-1}s^{-1}$ के मध्य है। तथापि औसत वेग किसी क्षण पर अभिक्रिया वेग को व्यक्त करने के लिए प्रयुक्त नहीं हो सकता क्योंकि जिस समयांतराल के लिए इसकी



2022-23

© NCERT not to be republished

**उदाहरण 4.1** $C_4H_9Cl$ (ब्यूटिल क्लोराइड) की विभिन्न समय पर दी गई सांद्रताओं से अभिक्रिया $C_4H_9Cl + H_2O \rightarrow C_4H_9OH + HCl$ के लिए विभिन्न समयांतरालों में औसत वेग की गणना कीजिए।

| $t$/s | 0 | 50 | 100 | 150 | 200 | 300 | 400 | 700 | 800 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[C_4H_9Cl]/mol\ L^{-1}$ | 0.100 | 0.0905 | 0.0820 | 0.0741 | 0.0671 | 0.0549 | 0.0439 | 0.0210 | 0.017 |

**हल** हम विभिन्न समयांतरालों पर सांद्रता में परिवर्तन की गणना कर सकते हैं अत: हम औसत वेग, $\Delta[R]$ को $\Delta t$ से भाग देकर ज्ञात कर सकते हैं (सारणी 4.1)।

**सारणी 4.1– ब्यूटिल क्लोराइड के जल अपघटन का औसत वेग**

| $[C_4H_9Cl]_{t_1}$ / mol $L^{-1}$ | $[C_4H_9Cl]_{t_2}$ / mol $L^{-1}$ | $t_1$/s | $t_2$/s | $r_{av} \times 10^4$/mol $L^{-1}s^{-1}$ $= -\{[C_4H_9Cl]_{t_2} - [C_4H_9Cl]_{t_1} / (t_2 - t_1)\} \times 10^4$ |
|---|---|---|---|---|
| 0.100 | 0.0905 | 0 | 50 | 1.90 |
| 0.0905 | 0.0820 | 50 | 100 | 1.70 |
| 0.0820 | 0.0741 | 100 | 150 | 1.58 |
| 0.0741 | 0.0671 | 150 | 200 | 1.40 |
| 0.0671 | 0.0549 | 200 | 300 | 1.22 |
| 0.0549 | 0.0439 | 300 | 400 | 1.10 |
| 0.0439 | 0.0335 | 400 | 500 | 1.04 |
| 0.0210 | 0.017 | 700 | 800 | 0.4 |

© NCERT not to be republished

गणना की गई है, उसमें यह अपरिवर्तित रहेगा। इसलिए समय के किसी क्षण पर वेग व्यक्त करने के लिए **तात्क्षणिक वेग** ज्ञात किया जाता है। इसे हम किसी अतिलघु समयांतराल dt (जब $\Delta t$ शून्य की ओर अग्रसर हो) के लिए औसत वेग द्वारा प्राप्त कर सकते हैं। अत: गणितीय रूप में अनंत सूक्ष्म dt के लिए तात्क्षणिक वेग को निम्नलिखित प्रकार से व्यक्त करते हैं–

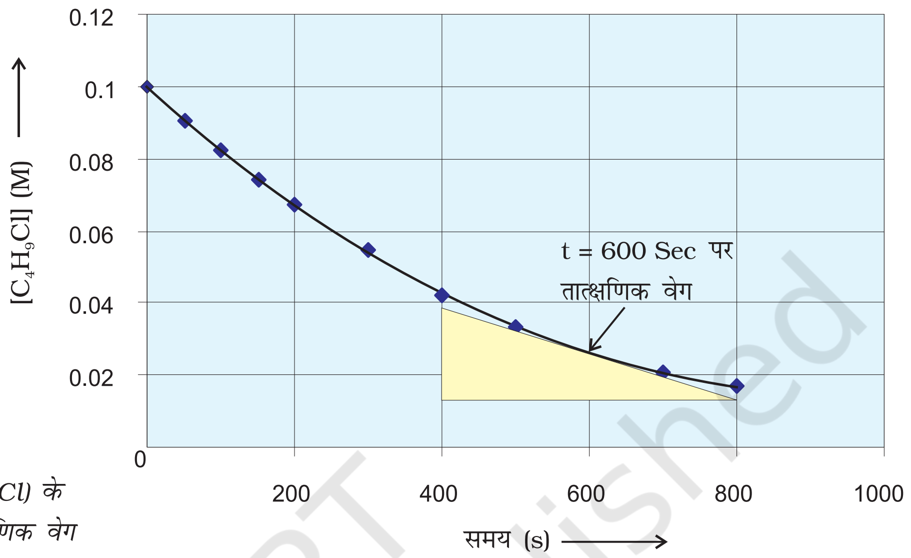
$$r_{av} = \frac{-\Delta[R]}{\Delta t} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} \qquad (4.3)$$

जब $\Delta t \rightarrow 0$

$$\text{या } r_{inst} = \frac{-d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

इसे ग्राफ द्वारा, R अथवा P में से किसी के भी सांद्रता-समय वक्र पर स्पर्श रेखा खींच कर तथा उसके ढाल की गणना करके ज्ञात किया जा सकता है (चित्र 4.2)। उदाहरण 4.1

में 600 सेकेंड पर $r_{inst}$ का मान ब्यूटिल क्लोराइड की सांद्रता एवं समय के मध्य वक्र खींच कर ज्ञात कर सकते हैं। समय $t = 600$ s पर वक्र पर एक स्पर्श रेखा खींचते हैं (चित्र 4.2)।




*चित्र 4.2– ब्यूटिल क्लोराइड ($C_4H_9Cl$) के जल अपघटन का तात्क्षणिक वेग*

स्पर्श रेखा का ढाल तात्क्षणिक वेग का मान देता है।

अत: 600 s पर–

$$r_{inst} = -\frac{(0.0165 - 0.037)\,\text{mol L}^{-1}}{(800 - 400)\text{s}}$$
$$= 5.12 \times 10^{-5}\,\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$t = 250$ s पर $r_{inst} = 1.22 \times 10^{-4}$ mol $L^{-1}s^{-1}$

$t = 350$ s पर $r_{inst} = 1.0 \times 10^{-4}$ mol $L^{-1}s^{-1}$

$t = 450$ s पर $r_{inst} = 6.4 \times 10^{-4}$ mol $L^{-1}s^{-1}$

अब अभिक्रिया $Hg(l) + Cl_2(g) \rightarrow HgCl_2(s)$ पर विचार करते हैं। इस अभिक्रिया में अभिक्रियक व उत्पादों के स्टॉइकियोमीट्री गुणांक समान है। अत: ऐसी अभिक्रिया के लिए–

$$\text{अभिक्रिया वेग} = \frac{-\Delta[Hg]}{\Delta t} = \frac{-\Delta[Cl_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[HgCl_2]}{\Delta t}$$

अर्थात् किसी अभिक्रियक की सांद्रता में कमी की दर उत्पाद की सांद्रता की वृद्धि की दर के समान होती है। किंतु निम्नलिखित अभिक्रिया में HI के दो मोल अपघटित होकर $H_2$ तथा $I_2$ में से प्रत्येक का एक मोल देते हैं–

$$2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

जिन अभिक्रियाओं में अभिक्रियक एवं उत्पादों के स्टॉइकियोमीट्री गुणांक समान नहीं होते, उनके वेग को व्यक्त करने के लिए किसी भी अभिक्रियक की सांद्रता में कमी की





© NCERT not to be republished

दर अथवा किसी भी उत्पाद की सांद्रता में वृद्धि की दर को क्रमशः उनके स्टॉइकियोमीट्री गुणांक से भाग देते हैं। उपरोक्त उदाहरण में HI की सांद्रता में कमी की दर, $H_2$ अथवा $I_2$ की सांद्रता में वृद्धि की दर से दुगुनी हैं अतः इन्हें समान बनाने के लिए $\Delta[HI]$ को 2 से भाग देते हैं–

$$\text{इस अभिक्रिया का वेग} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[HI]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}$$

इसी प्रकार से अभिक्रिया–

$$5Br^-(aq) + BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 3Br_2(aq) + 3H_2O(l) \text{ के लिए}$$

$$\text{अभिक्रिया वेग} = -\frac{1}{5}\frac{\Delta[Br^-]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[BrO_3^-]}{\Delta t} = -\frac{1}{6}\frac{\Delta[H^+]}{\Delta t} = \frac{1}{3}\frac{\Delta[Br_2]}{\Delta t} = \frac{1}{3}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

किसी गैसीय अभिक्रिया के लिए सांद्रता आंशिक दाब के समानुपाती होती है, अतः अभिक्रिया वेग को अभिकर्मक अथवा उत्पाद के आंशिक दाब में परिवर्तन की दर से व्यक्त किया जा सकता है।

**उदाहरण 4.2**

318 K पर $N_2O_5$ के अपघटन की अभिक्रिया का अध्ययन, $CCl_4$ विलयन में $N_2O_5$ की सांद्रता के मापन द्वारा किया गया। प्रारंभ में $N_2O_5$ की सांद्रता 2.33 mol $L^{-1}$ थी जो 184 मिनट बाद घटकर 2.08 mol $L^{-1}$ रह गई। यह अभिक्रिया निम्नलिखित समीकरण के अनुसार होती है–

$$2N_2O_5(g) \rightarrow 4\,NO_2(g) + O_2(g)$$

इस अभिक्रिया के लिए औसत वेग की गणना घंटों, मिनटों तथा सेकेंडों के पद में कीजिए। इस समय अंतराल में $NO_2$ के उत्पादन की दर क्या है।

**हल**

$$\text{औसत वेग} = \frac{1}{2}\left\{-\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}\right\}$$

$$= -\frac{1}{2}\frac{(2.08 - 2.33)\,\text{mol}\,L^{-1}}{184\,\text{min}}$$

$= 6.79 \times 10^{-4}$ mol $L^{-1}$/min

$= (6.79 \times 10^{-4}$ mol $L^{-1}$ $\text{min}^{-1}) \times (60$ min/1h)

$= 4.07 \times 10^{-2}$ mol $L^{-1}$/h

$= 6.79 \times 10^{-4}$ mol $L^{-1} \times$ 1min/60s

$= 1.13 \times 10^{-5}$ mol $L^{-1}s^{-1}$

यह ध्यान रहे कि–

$$\text{वेग} = \frac{1}{4}\left\{\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}\right\}$$

$$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = 6.79 \times 10^{-4} \times 4 \text{ mol } L^{-1}\text{min}^{-1} = 2.72 \times 10^{-3} \text{ mol } L^{-1}\text{min}^{-1}$$

© NCERT not to be republished

### पाठ्यनिहित प्रश्न

**4.1** $R \rightarrow P$, अभिक्रिया के लिए अभिकारक की सांद्रता 0.03M से 25 मिनट में परिवर्तित हो कर 0.02M हो जाती है। औसत वेग की गणना सेकेंड तथा मिनट दोनों इकाइयों में कीजिए।

**4.2** $2A \rightarrow$ उत्पाद, अभिक्रिया में A की सांद्रता 10 मिनट में 0.5 mol $L^{-1}$ से घट कर 0.4 mol $L^{-1}$ रह जाती है। इस समयांतराल के लिए अभिक्रिया वेग की गणना कीजिए।

## 4.2 अभिक्रिया वेग को प्रभावित करने वाले कारक

अभिक्रिया वेग प्रायोगिक परिस्थितियों, जैसे– अभिक्रियकों की सांद्रता (गैसों के संदर्भ में दाब), ताप तथा उत्प्रेरक पर निर्भर करता है।

### 4.2.1 अभिक्रिया वेग की सांद्रता पर निर्भरता

किसी दिए गए ताप पर अभिक्रिया वेग, एक अथवा अनेक अभिक्रियकों तथा उत्पादों की सांद्रताओं पर निर्भर हो सकता है। अभिक्रिया वेग का अभिक्रियकों की सांद्रता के पदों में निरुपण **वेग नियम** (Rate Law) कहलाता है। इसे वेग समीकरण अथवा वेग व्यंजक भी कहते हैं।

### 4.2.2 वेग व्यंजक एवं वेग स्थिरांक

सारणी 4.1 के परिणाम स्पष्ट दर्शाते हैं कि समय के साथ जैसे-जैसे अभिक्रियकों की सांद्रता घटती है, अभिक्रिया वेग घटता जाता है। इसके विपरीत अभिक्रिया वेग सामान्यत:, अभिक्रियकों की सांद्रता में वृद्धि होने से बढ़ता है। अत: अभिक्रिया का वेग अभिक्रियकों की सांद्रता पर निर्भर करता है।

एक सामान्य अभिक्रिया–

$$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$$

पर विचार करें जिसमें a, b, c तथा d अभिक्रियकों एवं उत्पादों के स्टॉइकियोमीट्री गुणांक हैं। इस अभिक्रिया के लिए वेग व्यंजक होगा

$$\text{वेग} \propto [A]^x\,[B]^y \qquad (4.4)$$

यहाँ घातांक $x$ तथा $y$ स्टॉइकियोमीट्री गुणांक ($a$ तथा $b$) के समान अथवा भिन्न हो सकते हैं। उक्त समीकरण को हम निम्न रूप में लिख सकते हैं–

$$\text{वेग} = k\,[A]^x\,[B]^y \qquad (4.4\ \text{क})$$

$$-\frac{d(r)}{dt} = k[A]^x[B]^y \qquad (4.4\ \text{ख})$$

समीकरण 4.4 (ख) को **अवकल वेग समीकरण** कहते हैं। यहाँ $k$ समानुपाती स्थिरांक है जिसे **वेग स्थिरांक** कहते हैं। 4.4 जैसी समीकरण को जो कि अभिक्रिया वेग एवं अभिक्रियकों की सांद्रता में संबंध स्थापित करती है, वेग नियम अथवा वेग व्यंजक कहते हैं। **अत: वेग नियम वह व्यंजक होता है जिसमें किसी अभिक्रिया के वेग को अभिक्रियकों की मोलर सांद्रता के पद पर कोई घातांक लगाकर व्यक्त करते हैं। वह किसी संतुलित रासायनिक समीकरण में अभिकर्मकों के स्टॉइकियोमीट्री गुणांक के समान अथवा भिन्न भी हो सकते हैं।**

उदाहरण के लिए अभिक्रिया–

$$2\,NO\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow 2NO_2\,(g)$$

© NCERT not to be republished

इस अभिक्रिया के वेग का निर्धारण या तो किसी एक अभिक्रियक की सांद्रता को स्थिर रखते हुए दूसरे अभिक्रियक की सांद्रता में परिवर्तन करके, अथवा दोनों अभिक्रियकों की सांद्रता परिवर्तित करके, प्रारंभिक सांद्रताओं के फलन के रूप में कर सकते हैं। परिणाम सारणी 4.2 में दिए गए हैं।

**सारणी 4.2– $NO_2$ के विरचन का प्रारंभिक वेग**

| प्रयोग | प्रारंभिक [NO]/mol $L^{-1}$ | प्रारंभिक $[O_2]$/mol $L^{-1}$ | $NO_2$ के विरचन का प्रारंभिक वेग/mol $L^{-1}$ $s^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 1. | 0.30 | 0.30 | 0.096 |
| 2. | 0.60 | 0.30 | 0.384 |
| 3. | 0.30 | 0.60 | 0.192 |
| 4. | 0.60 | 0.60 | 0.768 |

परिणामों से स्पष्ट परिलक्षित होता है कि जब $O_2$ की सांद्रता स्थिर रखकर NO की सांद्रता दुगुनी की जाती है तब अभिक्रिया के प्रारंभिक वेग में चार के गुणक (0.096 mol $L^{-1}s^{-1}$ से 0.384 mol $L^{-1}s^{-1}$) से वृद्धि होती है। यह दर्शाता है कि वेग NO की सांद्रता के वर्गफल पर निर्भर करता है। जब NO की सांद्रता स्थिर रखी जाती है तथा $O_2$ की सांद्रता दुगुनी की जाती है तब अभिक्रिया वेग का दुगुना होना अभिक्रिया वेग का $O_2$ की सांद्रता की एक घात पर निर्भरता दर्शाता है। अत: इस अभिक्रिया के लिए वेग समीकरण होगा–

वेग $= k\,[NO]^2[O_2]$

इस समीकरण का अवकल रूप समीकरण $-\dfrac{d(r)}{dt} = k[NO]^2[O_2]$ द्वारा दिया जाता है।

इस अभिक्रिया में प्रायोगिक आँकड़ों से प्राप्त वेग समीकरण में सांद्रताओं के घातांकों का मान, संतुलित अभिक्रिया में सांद्रताओं के स्टॉइकियोमीट्री घातांकों के समान है। कुछ अन्य उदाहरण निम्नलिखित हैं–

| **अभिक्रिया** | **प्रायोगिक वेग समीकरण** |
|---|---|
| 1. $CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$ | वेग $= k\,[CHCl_3]\,[Cl_2]^{1/2}$ |
| 2. $CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3\,COOH + C_2H_5OH$ | वेग $= k\,[CH_3\,COOC_2H_5]\,[H_2O]^0$ |

इन अभिक्रियाओं में सांद्रता पदों के घातांक समीकरण में उपस्थित स्टॉकियोमीट्री गुणांकों से भिन्न हैं अत: हम कह सकते हैं–

*वेग नियम को किसी संतुलित अभिक्रिया को देखकर प्रागुक्त नहीं किया जा सकता, यानि इसका निर्धारण सैद्धांतिक रूप से नहीं; बल्कि प्रायोगिक रूप से किया जाता है।*

### 4.2.3 अभिक्रिया की कोटि

वेग समीकरण 4.4 (क) में–

वेग $= k\,[A]^x\,[B]^y$

$x$ एवं $y$ इंगित करते हैं कि अभिक्रिया का वेग, A अथवा B के सांद्रता परिवर्तन से कैसे प्रभावित होता है। समीकरण 4.4 (क) में इन घातकों का योग $x + y$ अभिक्रिया की



© NCERT not to be republished

कुल कोटि को व्यक्त करता है जबकि $x$ तथा $y$ क्रमशः A तथा B के प्रति अभिक्रिया की कोटि को प्रदर्शित करते हैं।

**अतः किसी अभिक्रिया के वेग नियम व्यंजक में प्रयुक्त सांद्रताओं के घातांकों का योग उस अभिक्रिया की कोटि कहलाती है।** अभिक्रिया की कोटि 0, 1, 2, 3 अथवा भिन्नात्मक भी हो सकती है। अभिक्रिया की कोटि के शून्य होने का अर्थ है कि अभिक्रिया वेग अभिक्रियकों की सांद्रता पर निर्भर नहीं करता।

**उदाहरण 4.3** उन अभिक्रियाओं की कुल कोटि की गणना कीजिए जिनका वेग व्यंजक है–

(क) वेग $= k\,[A]^{1/2}\,[B]^{3/2}$

(ख) वेग $= k\,[A]^{3/2}\,[B]^{-1}$

**हल** (क) वेग $= k\,[A]^x\,[B]^y$ ; कुल कोटि $= x + y$

अतः कुल कोटि = $\frac{1}{2}+\frac{3}{2}=2$ = अर्थात् द्वितीय कोटि

(ख) कुल कोटि $=\frac{3}{2}+(-1)=\frac{1}{2}$ अर्थात् अर्द्ध कोटि

संतुलित रासायनिक समीकरण, अभिक्रिया कैसे हो रही है; इसका सही चित्रण कभी भी प्रस्तुत नहीं करती; क्योंकि विरले ही कोई अभिक्रिया एक पद में पूर्ण होती है। एक पद में होने वाली अभिक्रियाओं को **प्राथमिक अभिक्रियाएँ** (Elementary Reactions) कहते हैं। जब प्राथमिक अभिक्रियाएँ एक पद में न हों; बल्कि कई पदों में संपन्न होकर उत्पाद बनाती हों, तब ऐसी अभिक्रियाओं को **जटिल अभिक्रियाएँ** (Complex Reactions) कहते हैं। ये अभिक्रियाएँ क्रमागत (जैसे, एथेन का $CO_2$ तथा $H_2O$ में ऑक्सीकरण कई माध्यमिक पदों द्वारा जिनमें एल्कोहॉल, एल्डिहाइड तथा अम्ल बनते हैं), विपरीत अभिक्रियाएँ तथा पार्श्व अभिक्रियाएँ (जैसे फ़ीनॉल के नाइट्रोकरण द्वारा ऑर्थोनाइट्रोफ़ीनॉल तथा पैरानाइट्रोफ़ीनॉल का बनना) हो सकती हैं।

**वेग स्थिरांक की इकाइयाँ–**

एक सामान्य अभिक्रिया–

$$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$$ के लिए

वेग $= k\,(A)^x\,(B)^y$

जहाँ $x + y = n$ = अभिक्रिया की कोटि

$$k = \frac{\text{वेग}}{[A]^x\,[B]^y} = \frac{\text{सांद्रता}}{\text{समय}} \times \frac{1}{(\text{सांद्रता})^n}$$ जब $[A]=[B]$

सांद्रता एवं समय की SI इकाई mol $L^{-1}$ एवं s लेने पर विभिन्न अभिक्रियाओं के लिए $k$ की इकाइयाँ सारणी 4.3 में दर्शायी गई हैं।



© NCERT not to be republished

सारणी 4.3– वेग स्थिरांक की इकाइयाँ

| अभिक्रिया | कोटि | वेग स्थिरांक की इकाई |
|---|---|---|
| शून्य कोटि अभिक्रिया | 0 | $\frac{mol\,L^{-1}}{s} \times \frac{1}{(mol\,L^{-1})^0} = mol\,L^{-1}s^{-1}$ |
| प्रथम कोटि अभिक्रिया | 1 | $\frac{mol\,L^{-1}}{s} \times \frac{1}{(mol\,L^{-1})^1} = s^{-1}$ |
| द्वितीय कोटि अभिक्रिया | 2 | $\frac{mol\,L^{-1}}{s} \times \frac{1}{(mol\,L^{-1})^2} = mol^{-1}L\,s^{-1}$ |

**उदाहरण 4.4** निम्नलिखित वेग स्थिरांकों से अभिक्रिया कोटि की पहचान कीजिए–

(i) $k = 2.3 \times 10^{-5}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$

(ii) $k = 3 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

**हल** (i) द्वितीय कोटि अभिक्रिया के वेग स्थिरांक की इकाई $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$ होती है, अत:

$k = 2.3 \times 10^{-5}\ L\ mol^{-1}s^{-1}$ द्वितीय कोटि अभिक्रिया को निरूपित करता है।

(ii) प्रथम कोटि अभिक्रिया के वेग स्थिरांक की इकाई $s^{-1}$ होती है। अत:

$k = 3 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ प्रथम कोटि अभिक्रिया को निरूपित करता है।

## 4.2.4 अभिक्रिया की आण्विकता

अभिक्रिया का एक अन्य गुणधर्म, जिसे आण्विकता कहते हैं, अभिक्रिया की क्रियाविधि समझने में सहायता करता है। **प्राथमिक अभिक्रिया में भाग लेने वाली स्पीशीज़ (परमाणु, आयन अथवा अणु) जो कि एक साथ संघट्ट के फलस्वरूप रासायनिक अभिक्रिया करती हैं, की संख्या को अभिक्रिया की आण्विकता कहते हैं।** जब अभिक्रिया में केवल एक स्पीशीज़ संलग्न हो तो अभिक्रिया एक अणुक कहलाती है, उदाहरणार्थ– अमोनियम नाइट्राइट का अपघटन

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

द्वि–परमाणुक अभिक्रियाओं में एक साथ दो स्पीशीज़ का संघट्ट होता है, उदाहरणार्थ– हाइड्रोजन आयोडाइड का वियोजन

$$2HI \rightarrow H_2 + I_2$$

त्रि–परमाणुक अभिक्रियाओं में एक साथ तीन स्पीशीज़ का संघट्ट होता है, जैसे–

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

उचित विन्यास के साथ तीन से अधिक अणुओं के एक साथ संघट्ट के उपरांत अभिकृत होने की संभाव्यता अत्यंत कम होती है। अत: त्रिअणुक आण्विकता की अभिक्रियाएं बहुत कम होती हैं और धीमी गति से बढ़ती हैं।

इस प्रकार स्पष्ट है कि जटिल अभिक्रियाएं जिनके स्टॉइकियोमीट्री समीकरण में तीन से अधिक अणु होते हैं, वे एक से अधिक पदों में होनी चाहिए, जैसे–

$$KClO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

यह अभिक्रिया जो ऊपरी तौर से दशम कोटि की आभासित होती है, वास्तव में द्वितीय



2022-23

© NCERT not to be republished

कोटि की अभिक्रिया है। यह बताता है कि यह अभिक्रिया अनेक पदों में संपन्न होती है। कौन सा पद कुल अभिक्रिया वेग को नियंत्रित करता है, इस प्रश्न का उत्तर हम अभिक्रिया की क्रियाविधि को ज्ञात करके दे सकते हैं। उदाहरण के लिए रिले दौड़ प्रतियोगिता में जीतने की संभावना समूह के सबसे मंद धावक पर निर्भर करती है। ठीक इसी प्रकार अभिक्रिया का कुल वेग अभिक्रिया के सबसे मंद पद द्वारा नियंत्रित होता है, जिसे **वेग निर्धारक पद** कहते हैं। क्षारीय माध्यम में आयोडाइड आयन से उत्प्रेरित हाइड्रोजन परऑक्साइड के अपघटन की अभिक्रिया पर विचार कीजिए।

$$2H_2O_2 \xrightarrow[\text{क्षारीय माध्यम}]{I^-} 2H_2O + O_2$$

इस अभिक्रिया के लिए निम्नलिखित वेग समीकरण प्राप्त होता है–

$$\text{वेग} = \frac{-d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2][I^-]$$

यह अभिक्रिया $H_2O_2$ एवं $I^-$, प्रत्येक के प्रति प्रथम कोटि की है। प्रमाण, अभिक्रिया के दो पदों में सम्पन्न होने का संकेत देते हैं।

(i) $H_2O_2 + I^- \rightarrow H_2O + IO^-$ (मंद पद)

(ii) $H_2O_2 + IO^- \rightarrow H_2O + I^- + O_2$

दोनों पद द्वि-अणुक प्राथमिक अभिक्रिया हैं। $IO^-$ स्पीशीज़ को मध्यवर्ती कहते हैं, क्योंकि यह अभिक्रिया में निर्मित होती है। परंतु समग्र संतुलित समीकरण में परिलक्षित नहीं होती। प्रथम पद मंद होने के कारण वेग निर्धारक पद है। अतः इस अभिक्रिया में मध्यवर्ती बनने की दर अभिक्रिया वेग को निर्धारित करेगी।

अतः अब तक के वर्णन से हम निम्न निष्कर्ष निकाल सकते हैं–

(i) अभिक्रिया की कोटि एक प्रायोगिक मात्रा है। यह शून्य तथा भिन्नात्मक भी हो सकती है। परंतु अभिक्रिया की आण्विकता शून्य अथवा अपूर्णांक नहीं हो सकती।

(ii) अभिक्रिया की कोटि प्राथमिक एवं जटिल दोनों प्रकार की अभिक्रियाओं पर लागू होती है जबकि अभिक्रिया की आण्विकता केवल प्राथमिक अभिक्रिया के लिए ही परिभाषित होती है। जटिल अभिक्रियाओं के लिए आण्विकता का कोई अर्थ नहीं होता।

(iii) जटिल अभिक्रियाओं में कोटि सबसे मंद पद की दी जाती है तथा सबसे मंद पद की आण्विकता तथा कोटि समान होती है।

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**4.3** एक अभिक्रिया A + B → उत्पाद, के लिए वेग नियम $r = k\,[A]^{1/2}\,[B]^2$ से दिया गया है। अभिक्रिया की कोटि क्या है?

**4.4** अणु X का Y में रूपांतरण द्वितीय कोटि की बलगतिकी के अनुरूप होता है। यदि X की सांद्रता तीन गुनी कर दी जाए तो Y के निर्माण होने के वेग पर क्या प्रभाव पड़ेगा?



© NCERT not to be republished

## 4.3 समाकलित वेग समीकरण

हम पहले जान चुके हैं कि सांद्रता पर आधारित वेग समीकरण को अवकल वेग समीकरण कहते हैं। तात्कालिक वेग का निर्धारण सदैव आसान नहीं होता, क्योंकि इसका मान सांद्रता एवं समय के मध्य खींचे वक्र के '$t$' बिंदु पर खींची गई स्पर्श रेखा का ढाल माप कर किया जाता है (चित्र 4.1)। इससे वेग नियम ज्ञात करना कठिन हो जाता है, अत: अभिक्रिया की कोटि भी ज्ञात करना कठिन हो जाता है। इस कठिनाई के निवारण हेतु हम वेग समीकरण को समाकलित करके समाकलित वेग समीकरण प्राप्त कर सकते हैं, जिससे हमें सीधे ही मापे हुए प्रायोगिक आँकड़ों, अर्थात् विभिन्न समय पर सांद्रता तथा वेग स्थिरांक के बीच संबंध ज्ञात हो जाता है।

विभिन्न कोटि की अभिक्रियाओं के लिए अलग-अलग समाकलित वेग समीकरण होते हैं। यहाँ पर हम केवल शून्य एवं प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं के लिए ही समाकलित वेग समीकरणों की व्युत्पत्ति करेंगे।

### 4.3.1 शून्य कोटि की अभिक्रियाएँ

शून्य कोटि की अभिक्रिया का अर्थ होता है ऐसी अभिक्रिया जिसका वेग अभिक्रियक की सांद्रता के शून्य घातांक के समानुपाती हो।

अभिक्रिया, $R \rightarrow P$ पर विचार करें–

$$\text{वेग} = -\frac{d[R]}{dt} = k[R]^0$$

किसी मात्रा पर शून्य घातांक का मान इकाई होता है अत:

$$\text{वेग} = -\frac{d[R]}{dt} = k \times 1$$

या $d[R] = -k\,dt$

दोनों तरफ समाकलन करने पर–

$$[R] = -k\,t + I \qquad (4.5)$$

यहाँ I, समाकलन स्थिरांक है।

$t = 0$ पर अभिक्रियक R की सांद्रता $= [R]_0$ है, जहाँ $[R]_0$ अभिक्रियक की प्रारंभिक सांद्रता है।

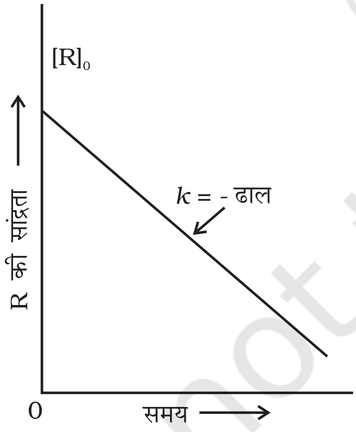
समीकरण 4.5 में $[R]_0$ का मान रखने पर–

$$[R]_0 = -k \times 0 + I$$

$$[R]_0 = I$$

I का मान समीकरण 4.5 में रखने पर–

$$[R] = -k\,t + [R]_0 \qquad (4.6)$$



*चित्र 4.3– शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिए सांद्रता का समय के साथ परिवर्तन आलेख*

समीकरण 4.6 सरल रेखा के समीकरण $y = mx + c$ के समतुल्य है। यदि हम [R] एवं $t$ के बीच ग्राफ खींचे तो एक सीधी रेखा प्राप्त होती है (चित्र 4.3)। इस रेखा का ढाल $= -k$ एवं अंत: खंड $[R]_0$ के बराबर होता है।

समीकरण 4.6 को पुन: सरल करने पर वेग स्थिरांक प्राप्त होता है।

$$k = \frac{[R]_0 - [R]}{t} \qquad (4.7)$$

शून्य कोटि की अभिक्रियाएं अपेक्षाकृत असामान्य हैं, किंतु विशेष परिस्थितियों में यह



2022-23

घटित होती हैं। कुछ एन्जाइम उत्प्रेरित अभिक्रियाएं तथा धातु सतहों पर होने वाली अभिक्रियाएं शून्य कोटि की अभिक्रियाओं के कुछ उदाहरण हैं। उच्च दाब पर, गैसीय अमोनिया का तप्त प्लैटिनम सतह पर वियोजन, शून्य कोटि की अभिक्रिया है।

$$2NH_3(g) \xrightarrow[\text{Pt उत्प्रेरक}]{1130K} N_2(g) + 3H_2(g)$$

वेग = $k\,[NH_3]^0 = k$

इस अभिक्रिया में, प्लेटिनम की सतह उत्प्रेरक का कार्य करती है। उच्च दाब पर, धातु की सतह गैस अणुओं से संतृप्त हो जाती है। इसलिए अभिक्रिया की परिस्थितियों में और अधिक परिवर्तन, धातु सतह पर उपस्थित अमोनिया की मात्रा में परिवर्तन नहीं कर सकता। अतः अभिक्रिया वेग अभिक्रियक की सांद्रता पर निर्भरता से स्वतंत्र हो जाता है। स्वर्ण सतह पर, HI का उष्मीय वियोजन शून्य कोटि की अभिक्रिया का एक अन्य उदाहरण है।

### 4.3.2 प्रथम कोटि की अभिक्रियाएँ

इस वर्ग की अभिक्रियाओं में अभिक्रिया वेग, अभिक्रियक R की सांद्रता के प्रथम घातांक के समानुपाती होता है। उदाहरणार्थ–

$$R \rightarrow P$$

$$\text{वेग} = -\frac{d[R]}{dt} = k[R]$$

$$\text{या} \quad \frac{d[R]}{[R]} = -k\,dt$$

इस समीकरण का समाकलन करने पर हम पाते हैं–

$$\ln [R] = -kt + I \qquad (4.8)$$

एक बार फिर I समाकलन का स्थिरांक है तथा इसका मान सरलता से ज्ञात किया जा सकता है।

जब $t = 0$, $R = [R]_0$, यहाँ $[R]_0$ अभिक्रियक की प्रारंभिक सांद्रता है। अतः समीकरण 4.8 को हम निम्न प्रकार से लिख सकते हैं–

$$\ln [R]_0 = -k \times 0 + I$$

$$\ln [R]_0 = I$$

I का मान समीकरण 4.8 में प्रतिस्थापित करने पर–

$$\ln [R] = -kt + \ln[R]_0 \qquad (4.9)$$

समीकरण को पुनः व्यवस्थित करने पर–

$$\ln \frac{[R]}{[R]_0} = -kt$$

$$\text{या} \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{[R]_0}{[R]} \qquad (4.10)$$

समय $t_1$ पर, समीकरण 4.8 से

$$\ln[R]_1 = -kt_1 + \ln[R]_0 \qquad (4.11)$$

समय $t_2$ पर;

$$\ln[R]_2 = -kt_2 + \ln[R]_0 \qquad (4.12)$$





© NCERT not to be republished

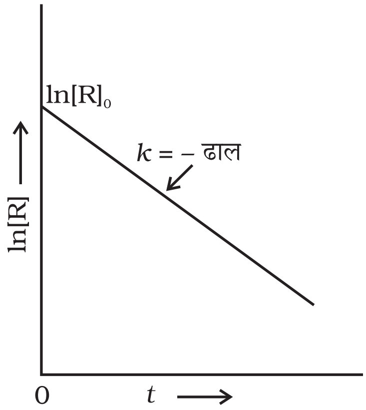
यहाँ $[R]_1$ तथा $[R]_2$ क्रमशः समय $t_1$ तथा $t_2$ पर अभिक्रियक की सांद्रताएं हैं।

समीकरण 4.12 को 4.11 से घटाने पर–

$\ln[R]_1 - \ln[R]_2 = -kt_1 - (-kt_2)$

$$\ln\frac{[R]_1}{[R]_2} = k(t_2 - t_1)$$

$$k = \frac{1}{(t_2 - t_1)}\ln\frac{[R]_1}{[R]_2} \quad (4.13)$$




*चित्र 4.4– प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए ln[R] एवं t के मध्य आलेख*

समीकरण 4.9 को निम्न प्रकार से भी लिख सकते हैं–

$$\ln\frac{[R]}{[R]_0} = -kt$$

समीकरण के दोनों तरफ प्रतिलघुगुणक लेने पर–

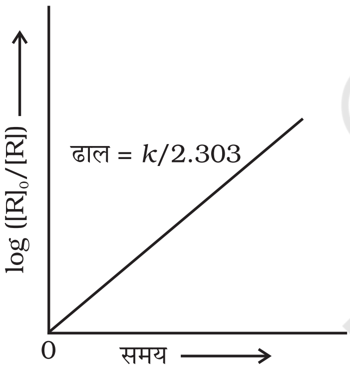
$$[R] = [R]_0\, e^{-kt} \quad (4.14)$$

समीकरण 4.9 समीकरण $y = mx + c$ के समतुल्य है, यदि हम ln [R] एवं $t$ के मध्य ग्राफ खीचें (चित्र 4.4) तो हमें – ढाल = – $k$ वाली सरल रेखा प्राप्त होती है तथा अंत: खंड का मान $\ln [R]_0$ होता है।

प्रथम कोटि के वेग समीकरण 4.10 को निम्न प्रकार से भी लिखा जा सकता है–

$$k = \frac{2.303}{t}\log\frac{[R]_0}{[R]} \quad (4.15)$$

या* $\log\frac{[R]_0}{[R]} = \frac{kt}{2.303}$




*चित्र 4.5–प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए $\log [R]_0/[R]$ एवं समय के मध्य आलेख*

यदि हम $\log\frac{[R]_0}{[R]}$ एवं $t$ के मध्य ग्राफ खींचे (चित्र 4.5) तो ढाल = $k/2.303$ होगा।

एथीन का हाइड्रोजनन (Hydrogenation) प्रथम कोटि की अभिक्रिया का उदाहरण है।

$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$

अत: वेग = $k\,[C_2H_4]$

अस्थायी नाभिकों के सभी प्राकृतिक तथा कृत्रिम नाभिकीय (रेडियोएक्टिव) क्षय प्रथम कोटि की बलगतिकी के द्वारा होते हैं।

${}^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{222}_{86}Rn$

वेग = $k$ [Ra]

$N_2O_5$ एवं $N_2O$ का अपघटन प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं के कुछ अन्य उदाहरण हैं। आइए, हम गैसीय अवस्था की एक प्रतिनिधिक प्रथम कोटि अभिक्रिया पर विचार करें।

$A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$

* *ln एवं log (logarithms यानि लघुगणक) के लिए परिशिष्ट-IV देखें।*



© NCERT not to be republished

**उदाहरण 4.5** प्रथम कोटि की अभिक्रिया $N_2O_5\ (g) \rightarrow 2NO_2(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g)$ में 318 K पर $N_2O_5$ की प्रारंभिक सांद्रता $1.24 \times 10^{-2}$ mol $L^{-1}$ थी, जो 60 मिनट के उपरांत $0.20 \times 10^{-2}$ mol $L^{-1}$ रह गई। 318 K पर वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

**हल** प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए–

$$\log \frac{[R]_1}{[R]_2} = \frac{k(t_2 - t_1)}{2.303}$$

या $$k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log \frac{[R]_1}{[R]_2}$$

या $$k = \frac{2.303}{(60\ \text{min} - 0\ \text{min})} \log \frac{1.24 \times 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}}{0.20 \times 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}}$$

$$= \frac{2.303}{60} \log 6.2\ \text{min}^{-1}$$

$$= \frac{2.303}{60} \times 0.7924\ \text{min}^{-1}$$

या $$k = 0.0304\ \text{min}^{-1}$$

माना कि A का प्रारंभिक दाब $p_i$ है तथा 't' समय पर कुल दाब $p_t$ है। ऐसी अभिक्रिया के लिए समाकलित वेग समीकरण की व्युत्पत्ति निम्न प्रकार से कर सकते हैं–

कुल दाब $p_t = p_A + p_B + p_C$ (दाब इकाइयाँ)

$p_A$, $p_B$ एवं $p_C$ क्रमशः A, B एवं C के आंशिक दाब हैं।

यदि $t$ समय पर A के दाब में $x$ atm की कमी आती है तो B एवं C प्रत्येक के एक मोल बनने पर B एवं C प्रत्येक के दाब में $x$ atm की वृद्धि होगी।

| | A(g) | → | B(g) | + | C(g) |
|---|---|---|---|---|---|
| $t = 0$ समय पर | $p_i$ atm | | 0 atm | | 0 atm |
| t समय पर | $(p_i - x)$ atm | | $x$ atm | | $x$ atm |

यहाँ $t = 0$ समय पर प्रारंभिक दाब $p_i$ है।

$p_t = (p_i - x) + x + x = p_i + x$

$x = p_t - p_i$

यहाँ, $p_A = p_i - x = p_i - (p_t - p_i) = 2p_i - p_t$

$$k = \left(\frac{2.303}{t}\right)\left(\log \frac{p_i}{p_A}\right) = \frac{2.303}{t} \log \frac{p_i}{(2p_i - p_t)} \quad (4.16)$$





© NCERT not to be republished

**उदाहरण 4.6** स्थिर आयतन पर $N_2O_5(g)$ के प्रथम कोटि के तापीय वियोजन पर निम्न आँकड़े प्राप्त हुए–

$$2N_2O_5\,(g) \rightarrow 2N_2O_4(g) + O_2(g)$$

| क्र.सं. | समय/s | कुल दाब/atm |
|---|---|---|
| 1 | 0 | 0.5 |
| 2 | 100 | 0.512 |

वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

**हल** माना कि $N_2O_5(g)$ के दाब में $2x$ atm की कमी होती है। चूँकि $N_2O_5(g)$ के दो मोल वियोजित होकर $N_2O_4(g)$ के दो मोल तथा $O_2(g)$ का एक मोल देते हैं, $N_2O_4(g)$ के दाब में $2x$ atm की वृद्धि तथा $O_2(g)$ के दाब में $x$ atm की वृद्धि होगी।

| | $2\,N_2O_5(g)$ | $\rightarrow$ $2N_2O_4(g)$ | + $O_2(g)$ |
|---|---|---|---|
| प्रारंभ में $t = 0$ | 0.5 atm | 0 atm | 0 atm |
| $t$ समय पर | $(0.5 - 2x)$ atm | $2x$ atm | $x$ atm |

$$p_t = p_{N_2O_5} + p_{N_2O_4} + p_{O_2} = (0.5 - 2x) + 2x + x = 0.5 + x$$

$$x = p_t - 0.5$$

$$p_{N_2O_5} = 0.5 - 2x = 0.5 - 2\,(p_t - 0.5) = 1.5 - 2\,p_t$$

$t = 100$ s; $p_t = 0.512$ atm पर

$$p_{N_2O_5} = 1.5 - 2 \times 0.512 = 0.476 \text{ atm}$$

समीकरण (4.16) का प्रयोग करने पर

$$k = \frac{2.303}{t}\log\frac{p_i}{p_A} = \frac{2.303}{100\,s}\log\frac{0.5\text{ atm}}{0.476\text{ atm}}$$

$$= \frac{2.303}{100\,s}\times 0.0216 = 4.98\times 10^{-4}\ s^{-1}$$

## 4.3.3 अभिक्रिया की अर्धायु

किसी अभिक्रिया में अभिक्रियक की प्रारंभिक सांद्रता के आधे होने में जितना समय लगता है, उसे अर्धायु कहते हैं। इसे $t_{1/2}$ द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिए वेग स्थिरांक समीकरण 4.7 से दिया जाता है

$$k = \frac{[R]_0 - [R]}{t} \qquad (4.7)$$

समय $t = t_{1/2}$ पर $[R] = \frac{1}{2}[R]_0$

$t_{1/2}$ पर वेग स्थिरांक होगा

$$k = \frac{[R]_0 - \frac{1}{2}[R]_0}{t_{1/2}} \qquad \text{या} \quad t_{1/2} = \frac{[R]_0}{2k}$$

अतः स्पष्ट है कि शून्य कोटि की अभिक्रिया में $t_{1/2}$ अभिक्रियक की प्रारंभिक सांद्रता के समानुपाती तथा वेग स्थिरांक के व्युत्क्रमानुपाती होता है।



© NCERT not to be republished

प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए–

$$k = \frac{2.303}{t}\log\frac{[R]_0}{[R]} \quad (4.15)$$

$$t_{½} \text{ पर } [R] = \frac{[R]_0}{2} \quad (4.16)$$

अतः उपरोक्त समीकरण निम्न प्रकार होगा–

$$k = \frac{2.303}{t_{½}}\log\frac{[R]_0}{[R]_0/2} \text{ अथवा } t_{½} = \frac{2.303}{k}\times\log 2 = \frac{2.303}{k}\times 0.301$$

$$\text{या} \quad t_{½} = \frac{0.693}{k} \quad (4.17)$$

अतः प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए अर्धायु स्थिरांक होती है अर्थात् यह अभिक्रियकों की प्रारंभिक सांद्रताओं पर निर्भर नहीं होती। प्रथम कोटि की अभिक्रिया में अर्धायु की गणना वेग स्थिरांक से एवं वेग स्थिरांक की गणना अर्धायु से की जा सकती है।

**शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिए $t_{1/2} \propto [R]_0$ तथा प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए $t_{1/2}$ का मान $[R]_0$ पर निर्भर नहीं होता।**

**उदाहरण 4.7** प्रथम कोटि की एक अभिक्रिया के लिए वेग स्थिरांक $k$ का मान $= 5.5 \times 10^{-14}\ s^{-1}$ पाया गया। इस अभिक्रिया के लिए अर्धायु की गणना कीजिए।

**हल** प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए अर्धायु ; $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{5.5\times10^{-14}\ s^{-1}} = 1.26\times10^{13}\ s$$

**उदाहरण 4.8** दर्शाइए कि प्रथम कोटि की अभिक्रिया में 99.9% अभिक्रिया पूर्ण होने में लगा समय अर्धायु ($t_{1/2}$) का 10 गुना होता है।

**हल** 99.9% अभिक्रिया पूर्ण होने पर $[R] = [R]_0 - 0.999[R]_0$

$$k = \frac{2.303}{t}\log\frac{[R]_0}{[R]} = \frac{2.303}{t}\log\frac{[R]_0}{[R]_0 - 0.999[R]_0}$$

$$= \frac{2.303}{t}\log 10^3 = \frac{2.303\times3}{t}\log 10$$

$$\text{या} \quad t = \frac{6.909}{k}$$

अभिक्रिया के लिए अर्धायु $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$ ;

$$\frac{t}{t_{1/2}} = \frac{6.909}{k}\times\frac{k}{0.693} = 10$$





© NCERT not to be republished

शून्य एवं प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं की गणितीय विशिष्टताओं का सारांश सारणी 4.4 में दिया गया है।

**सारणी 4.4– शून्य एवं प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं के लिए समाकलित वेग नियम**

| कोटि | अभिक्रिया प्रकार | अवकल वेग नियम | समाकलन वेग नियम | सरल रेखा आलेख | अर्धायु | *k* की इकाई |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | $R \rightarrow P$ | $d[R]/dt = -k$ | $kt = [R]_0 - [R]$ | [R] एवं *t* के मध्य | $[R]_0/2k$ | सांद्रता समय$^{-1}$ अथवा $mol\ L^{-1}s^{-1}$ |
| 1 | $R \rightarrow P$ | $d[R]/dt = -k[R]$ | $[R] = [R]_0 e^{-kt}$ अथवा $kt = \ln \{[R]_0/[R]\}$ | ln[R] एवं *t* के मध्य | $\ln 2/k = \frac{0.693}{k}$ | समय$^{-1}$ अथवा $s^{-1}$ |

कभी-कभी परिस्थितियों के परिवर्तन द्वारा अभिक्रिया की कोटि में परिवर्तन हो जाता है। अनेक ऐसी अभिक्रियाएँ हैं, जो प्रथम कोटि वेग नियम का अनुसरण करती हैं, यद्यपि वास्तविकता में वह उच्च कोटि की अभिक्रियाएँ होती हैं। उदाहरणार्थ, ऐथिल ऐसीटेट का जल उपघटन दो अभिक्रियकों वाली अभिक्रिया है जिसमें ऐथिल ऐसीटेट और जल के बीच अभिक्रिया होती है। वास्तव में, एथिल ऐसीटेट और जल दोनों की सांद्रताएँ अभिक्रिया के वेग पर प्रभाव डालती हैं, परंतु जल अपघटन के लिए जल बहुत अधिक मात्रा में लिया जाता है, जिसके कारण अभिक्रिया में जल की सांद्रता पर बहुत कम प्रभाव पड़ता है, अत: अभिक्रिया के वेग पर केवल एथिल ऐसीटेट की सांद्रता में परिवर्तन का प्रभाव पड़ता है। उदाहरण के लिए 0.01 mol एथिल ऐसीटेट के 10 mol जल द्वारा जल अपघटन के प्रारंभ ($t = 0$) तथा अभिक्रिया की संपन्नता ($t$) पर विभिन्न अभिक्रियकों और उत्पादों की मात्रा नीचे दी गई है–

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + C_2H_5OH$$

| | $CH_3COOC_2H_5$ | $H_2O$ | $CH_3COOH$ | $C_2H_5OH$ |
|---|---|---|---|---|
| $t = 0$ | 0.01 mol | 10 mol | 0 mol | 0 mol |
| $t = t$ | 0 mol | 9.99 mol | 0.01 mol | 0.01 mol |

अभिक्रिया के उपरांत जल की सांद्रता में अधिक परिवर्तन नहीं होता।

अत: यह अभिक्रिया प्रथम कोटि अभिक्रिया की तरह व्यवहार करती है। ऐसी अभिक्रियाओं को छद्‌म प्रथम कोटि की अभिक्रिया कहते हैं। इक्षु-शर्करा (सूक्रोस) का प्रतिलोमन छद्‌म प्रथम कोटि की अभिक्रिया का एक अन्य उदाहरण है।

$$\underset{\text{इक्षु-शर्करा}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\text{ग्लूकोस}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{फ्रक्टोज़}}{C_6H_{12}O_6}$$

वेग = $k\ [C_{12}H_{22}O_{11}]$



© NCERT not to be republished

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**4.5** एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया का वेग स्थिरांक $1.15 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ है। इस अभिक्रिया में अभिकारक की 5g मात्रा को घटकर 3g होने में कितना समय लगेगा?

**4.6** $SO_2Cl_2$ को अपनी प्रारंभिक मात्रा से आधी मात्रा में वियोजित होने में 60 मिनट का समय लगता है। यदि अभिक्रिया प्रथम कोटि की हो तो वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

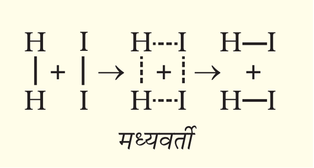
## 4.4 अभिक्रिया वेग की ताप पर निर्भरता

बहुत सी अभिक्रियाएं ताप की वृद्धि के साथ त्वरित होती हैं। उदाहरणार्थ, $N_2O_5$ के वियोजन में, पदार्थ का प्रारंभिक मात्रा से आधी मात्रा में वियोजन, 0°C पर 10 दिनों में, 25°C पर 5 घंटे में तथा 50°C पर 12 मिनट में, होता है। आप यह भी जानते हैं कि पोटैशियम परमैंगनेट ($KMnO_4$) एवं ऑक्सैलिक अम्ल ($H_2C_2O_4$) के मिश्रण में पोटैशियम परमैंगनेट का विरंजन निम्न ताप की तुलना में उच्च ताप पर शीघ्रता से होता है।

यह भी पाया गया है कि **किसी रासायनिक अभिक्रिया में 10° ताप वृद्धि से वेग स्थिरांक में लगभग दुगुनी वृद्धि होती है।**

अभिक्रिया वेग की ताप पर निर्भरता की व्याख्या आर्रेनिअस समीकरण 4.18 से भली-भांति की जा सकती है। इसे सर्वप्रथम रसायनज्ञ जे. एच. वान्ट हॉफ ने प्रस्तावित किया था किंतु स्वीडन के रसायनज्ञ आर्रेनिअस ने इसका भौतिक सत्यापन तथा प्रतिपादन किया।

$$k = A\, e^{-E_a/RT} \qquad (4.18)$$



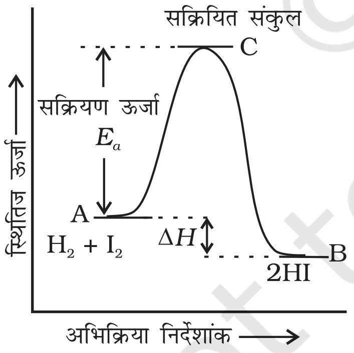
चित्र 4.6 – मध्यवर्ती के द्वारा HI का विरचन

यहाँ A आर्रेनिअस गुणक अथवा **आवृत्ति गुणक** है। इसे पूर्व-चरघातांकी गुणक भी कहते हैं। यह किसी विशिष्ट अभिक्रिया के लिए स्थिरांक होता है। *R* गैस स्थिरांक है तथा $E_a$ संक्रियण ऊर्जा जिसे joules/mol, ($J\ mol^{-1}$) में मापते हैं।

इसे निम्नलिखित सरल अभिक्रिया से समझा जा सकता है।

$$H_2\,(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI\,(g)$$

आर्रेनिअस के अनुसार यह अभिक्रिया तभी हो सकती है जब हाइड्रोजन का एक अणु आयोडीन के एक अणु से संघट्ट कर एक अस्थाई मध्यवर्ती का विरचन करे (चित्र 4.6)। यह मध्यवर्ती बहुत कम समय तक अस्तित्व में रहता है तथा टूटकर हाइड्रोजन आयोडाइड के दो अणुओं का विरचन करता है।



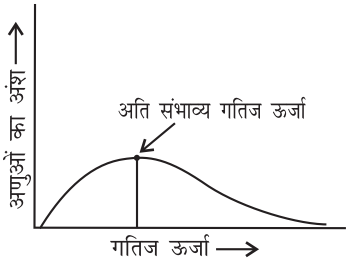

चित्र 4.7 – स्थितिज ऊर्जा एवं अभिक्रिया निर्देशांक के मध्य आलेख

मध्यवर्ती जिसे **सक्रियित संकुल** (C) भी कहते हैं, के विरचन के लिए आवश्यक ऊर्जा, **सक्रियण ऊर्जा ($E_a$)** कहलाती है। स्थितिज ऊर्जा एवं अभिक्रिया निर्देशांक के मध्य ग्राफ खींचने पर चित्र (4.7) प्राप्त होता है। अभिक्रिया निर्देशांक अभिक्रियकों के उत्पाद में ऊर्जा परिवर्तन की रूपरेखा प्रदर्शित करते हैं।

जब सक्रियित संकुल अपघटित होकर उत्पाद निर्मित करता है तो कुछ ऊर्जा मुक्त होती है। अत: अंतिम अभिक्रिया एन्थैल्पी अभिक्रियकों एवं उत्पादों की प्रकृति पर निर्भर करती है।

अभिक्रियक स्पीशीज के सारे अणुओं की गतिज ऊर्जा समान नहीं होती। किसी एक अणु के व्यवहार की परिशुद्धता के बारे में पूर्वानुमान कठिन होता है अत: लडविग बोल्ट्समान तथा

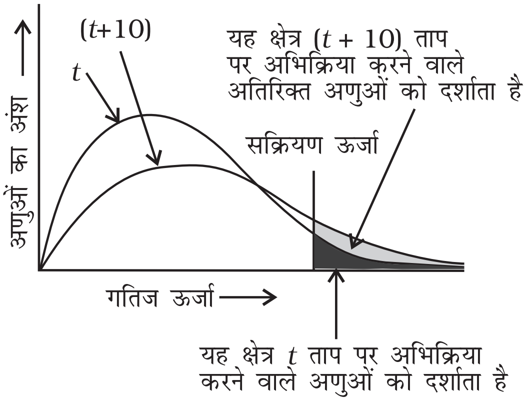
© NCERT not to be republished




*चित्र 4.8– विभिन्न गैसीय अणुओं में ऊर्जा वितरण को प्रदर्शित करता वक्र*

जेम्स क्लार्क मैक्सवेल ने अधिक संख्या में अणुओं के व्यवहार को प्रागुक्त करने के लिए सांख्यिकी का प्रयोग किया। इनके अनुसार गतिज ऊर्जा का वितरण, ($E$) ऊर्जा से युक्त अणुओं की संख्या, ($N_E/N_T$) एवं गतिज ऊर्जा के मध्य वक्र खींचकर किया जा सकता है (चित्र 4.8)। यहाँ $N_E$, ऊर्जा $E$ से युक्त अणुओं की संख्या है तथा $N_T$ कुल अणुओं की संख्या है।

वक्र का शीर्ष, **अतिसंभाव्य गतिज ऊर्जा** अर्थात् अणुओं के सर्वाधिक अंश की गतिज ऊर्जा के संगत होता है। इस गतिज ऊर्जा से कम अथवा अधिक ऊर्जा वाले अणुओं की संख्या कम होती जाती है। जब ताप बढ़ाया जाता है तो आलेख का शीर्ष अधिक ऊर्जा मान की ओर विस्थापित हो जाता है (चित्र 4.9) तथा वक्र का फैलाव दाहिनी ओर बढ़ जाता है क्योंकि अत्यधिक ऊर्जा प्राप्त अणुओं का अनुपात बढ़ जाता है। वक्र के अंतर्गत क्षेत्रफल समान रहता है क्योंकि कुल संभाव्यता का मान हर समय एक रहना चाहिए। हम $E_a$ की स्थिति मैक्सवेल-बोल्ट्समान वक्र पर अंकित कर सकते हैं (चित्र 4.9)।



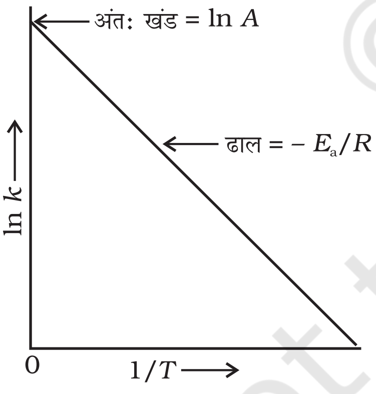

*चित्र 4.9– अभिक्रिया वेग की ताप पर निर्भरता दर्शाता हुआ वितरण वक्र*

किसी पदार्थ के तापमान में वृद्धि द्वारा $E_a$ से अधिक ऊर्जा प्राप्त संघट्ट करने वाले अणुओं की संख्या के मान में वृद्धि होती है। चित्र से स्पष्ट है कि वक्र में ($t$ + 10) तापमान पर सक्रियण ऊर्जा या इससे अधिक ऊर्जा प्राप्त अणुओं को प्रदर्शित करने वाला क्षेत्रफल लगभग दो गुना हो जाता है अतः अभिक्रिया वेग दोगुना हो जाता है।

आर्रेनिअस समीकरण 4.18 में कारक $e^{-E_a/RT}$, $E_a$ से अधिक गतिज ऊर्जा वाले अणुओं की भिन्न के संगत होता है। समीकरण 4.18 के दोनों पक्षों का प्राकृतिक लघुगणक लेने पर–

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \qquad (4.19)$$

$\ln k$ एवं $1/T$ के मध्य वक्र समीकरण 4.19 के अनुरूप सीधी रेखा होता है जिसे चित्र 4.10 में दर्शाया गया है।




*चित्र 4.10–* $\ln k$ *एवं* $1/T$ *के मध्य आलेख*

आर्रेनिअस समीकरण 4.18 के अनुसार ताप में वृद्धि अथवा सक्रियण ऊर्जा में कमी से अभिक्रिया वेग में वृद्धि होगी तथा वेग स्थिरांक में चरघातांकी वृद्धि होगी। चित्र 4.10 में ढाल $= -\frac{E_a}{R}$ तथा अंतःखंड = ln A है। अतः हम इन मानों से $E_a$ तथा A की गणना कर सकते हैं।

तापमान $T_1$ पर समीकरण 4.19 का रूप निम्न होगा–

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \qquad (4.20)$$

और तापमान $T_2$ पर–

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A \qquad (4.21)$$



2022-23

© NCERT not to be republished

(A किसी दी गई अभिक्रिया के लिए स्थिरांक हैं)

$k_1$ तथा $k_2$ क्रमशः तापमान $T_1$ तथा $T_2$ पर वेग स्थिरांक हैं।

समीकरण 4.21 से 4.20 घटाने पर हमें प्राप्त होगा–

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{R\,T_1} - \frac{E_a}{R\,T_2}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \quad (4.22)$$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303\text{R}}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right]$$

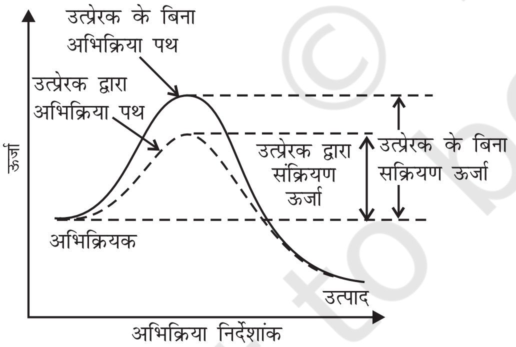
### 4.5.1 उत्प्रेरक का प्रभाव

उत्प्रेरक वह पदार्थ है जिसमें स्वयं स्थायी रासायनिक परिवर्तन हुए बिना यह, अभिक्रिया के वेग को बढ़ाता है। उदाहरणार्थ $MnO_2$ निम्न अभिक्रिया को उत्प्रेरित कर वेग में महत्वपूर्ण वृद्धि करता है।

$$2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} 2\ KCl + 3O_2$$

जब मिलाया गया पदार्थ अभिक्रिया की दर को कम करता है तो उत्प्रेरक शब्द का प्रयोग नहीं करना चाहिए, पदार्थ को तब निरोधक कहते हैं

उत्प्रेरक की क्रिया को मध्यवर्ती संकुल सिद्धांत से समझा जा सकता है। इस सिद्धांत के अनुसार उत्प्रेरक रासायनिक अभिक्रिया में भाग लेकर अभिक्रियकों के साथ अस्थायी बंध बनाता है जो कि मध्यवर्ती संकुल में परिणत होता है। इसका अस्तित्व क्षणिक होता है तथा यह वियोजित होकर उत्पाद एवं उत्प्रेरक देता है। यह विश्वास किया जाता है कि उत्प्रेरक एक वैकल्पिक पथ अथवा क्रियाविधि से अभिक्रियकों व उत्पादों के मध्य सक्रियण ऊर्जा कम करके एवं इस प्रकार ऊर्जा अवरोध में कमी करके अभिक्रिया संपन्न करता है जैसा कि चित्र 4.11 में दर्शाया गया है। आर्रेनिअस समीकरण 4.18 से यह स्पष्ट है कि सक्रियण ऊर्जा का मान जितना कम होगा अभिक्रिया का वेग उतना अधिक होगा।




*चित्र 4.11– सक्रियण ऊर्जा पर उत्प्रेरक का प्रभाव*

उत्प्रेरक की लघु मात्रा अभिक्रियकों की दीर्घ मात्रा को उत्प्रेरित कर सकती है। उत्प्रेरक, अभिक्रिया की गिब्ज़ ऊर्जा, $\Delta G$, में बदलाव नहीं करता। यह स्वतः प्रवर्तित अभिक्रियाओं को उत्प्रेरित करता है परंतु स्वतः अप्रवर्तित अभिक्रिया को उत्प्रेरित नहीं करता। यह भी पाया गया है कि उत्प्रेरक किसी अभिक्रिया, के साम्य स्थिरांक में परिवर्तन नहीं करता किंतु यह साम्य को शीघ्र स्थापित करने में सहायता करता है। यह अग्र एवं प्रतीप दोनों अभिक्रियाओं को समान रूप से उत्प्रेरित करता है जिससे साम्यावस्था अपरिवर्तित रहती है परंतु शीघ्र स्थापित हो जाती हैं।

**उदाहरण 4.10** किसी अभिक्रिया के 500 K तथा 700 K पर वेग स्थिरांक क्रमशः 0.02 $s^{-1}$ तथा 0.07 $s^{-1}$ हैं। $E_a$ एवं $A$ की गणना कीजिए।

**हल**

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right]$$

$$\log \frac{0.07}{0.02} = \left(\frac{E_a}{2.303 \times 8.314\, JK^{-1}mol^{-1}}\right)\left[\frac{700-500}{700 \times 500}\right]$$

$$0.544 = \frac{E_a \times 5.714 \times 10^{-4}}{19.15}$$

$$E_a = 0.544 \times \frac{19.15}{5.714 \times 10^{-4}} = 18230.8\text{ J}$$

चूँकि $k = Ae^{-Ea/RT}$

$$0.02 = Ae^{\frac{-18230.8}{8.314 \times 500}}$$

$$A = \frac{0.02}{0.012} = 1.61$$

**उदाहरण 4.11** 600 K ताप पर एथिल आयोडाइड के निम्नलिखित अभिक्रिया द्वारा अपघटन में, प्रथम कोटि वेग स्थिरांक 1.60 × $10^{-5} s^{-1}$ है। इस अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा 209 kJ/mol है। 700 K ताप पर वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

$$C_2H_5I(g) \rightarrow C_2H_4(g) + HI(g)$$

**हल** हम जानते हैं कि–

$$\log k_2 - \log k_1 = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$\log k_2 = \log k_1 + \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$= \log(1.60 \times 10^{-5}) + \frac{209000\text{ J mol}^{-1}}{2.303 \times 8.314\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}}\ \frac{1}{600\text{ K}} - \frac{1}{700\text{ K}}$$

$$\log k_2 = -4.796 + 2.599$$
$$= -2.197$$
$$k_2 = 6.36 \times 10^{-3}\ s^{-1}$$

© NCERT not to be republished

## 4.5 रासायनिक अभिक्रिया का संघट्ट सिद्धांत

यद्यपि आर्रेनियस समीकरण काफी विस्तृत परिस्थितियों में लागू होती है लेकिन संघट्टवाद जिसे मेक्स ट्राउट्ज तथा विलियम लुईस ने 1916-18 में प्रतिपादित किया था, अभिक्रिया की ऊर्जिकी तथा क्रियाविधि के संदर्भ में अधिक प्रकाश डालता है। यह गैस की गतिक परिकल्पना पर आधारित है। इस सिद्धांत के अनुसार अभिक्रियक के अणुओं को कठोर गोले माना जाता है, एवं माना जाता है कि अभिक्रिया अणुओं के आपस में संघट्ट होने के **कारण होती** हैं। **अभिक्रिया मिश्रण के प्रति इकाई आयतन में प्रति सेकेंड संघट्ट को संघट्ट आवृति (Z) कहते हैं।**

रासायनिक अभिक्रिया को प्रभावित करने वाला एक अन्य कारक सक्रियण ऊर्जा है जैसा कि हम पहले ही अध्ययन कर चुके हैं। द्विअणुक प्राथमिक अभिक्रिया $A + B \rightarrow$ उत्पाद के लिए, अभिक्रिया वेग को निम्न रूप में प्रदर्शित कर सकते हैं–

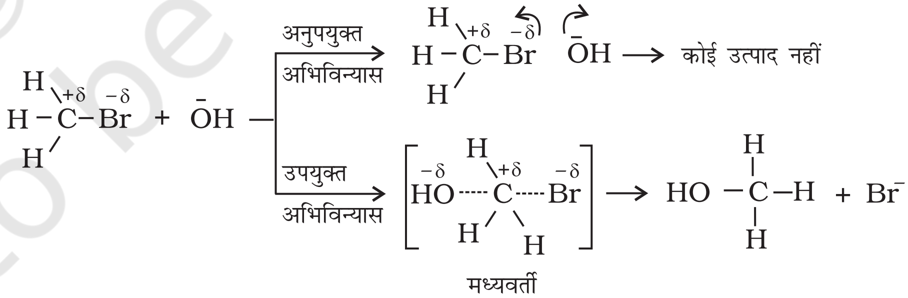
$$\text{वेग} = Z_{AB}e^{-E_a/RT} \qquad (4.23)$$

जहाँ $Z_{AB}$ अभिक्रियक A एवं B के संघट्ट की आवृत्ति तथा $e^{-E_a/RT}$ $E_a$ के बराबर अथवा इससे अधिक ऊर्जा वाले अणुओं के अंश को प्रदर्शित करता है। समीकरण 4.23 की तुलना आर्रेनिअस समीकरण से करने पर हम कह सकते हैं कि $A$ संघट्ट आवृत्ति से संबंधित है।

समीकरण 4.23 उन अभिक्रियाओं के वेग स्थिरांक के मान की सटीक प्रागुक्ति करता है, जिनमें सामान्य अणु अथवा परमाणु सम्मिलित होते हैं, किंतु जटिल अणुओं के संदर्भ में महत्वपूर्ण विचलन परिलक्षित होता है। इसका कारण सभी संघट्टों का उत्पाद में विरचन नहीं होना हो सकता है। वे संघट्ट जिसमें अणुओं की पर्याप्त गतिज ऊर्जा (देहली ऊर्जा*) तथा सही अभिविन्यास होता है, जिससे अभिक्रियक स्पीशीज़ के बंधों के टूटने तथा उत्पादों में नए बंध विरचन से उत्पादों का बनना सुसाध्य हो जाता है, **प्रभावी संघट्ट** कहलाते हैं।

उदाहरणार्थ, मेथेनॉल का ब्रोमोएथेन से विरचन अभिक्रियकों के अभिविन्यास पर निर्भर करता है। इसे चित्र 4.12 में प्रदर्शित किया गया है। *अभिक्रियकों के अणुओं का उपयुक्त अभिविन्यास बंध निर्माण कर उत्पाद निर्मित करता है तथा अनुपयुक्त अभिविन्यास होने पर वे केवल दोबारा अलग-अलग हो जाते हैं और उत्पाद नहीं बनता।*

$$CH_3Br + \bar{O}H \longrightarrow CH_3OH + Br^-$$




*चित्र 4.12– अणुओं का उपयुक्त एवं अनुपयुक्त अभिविन्यास दर्शाता आरेख*

प्रभावी संघट्ट के स्पष्टीकरण के लिए हम एक अन्य कारक $P$ जिसे प्रायिकता (Probability) अथवा त्रिविम कारक कहते हैं, प्रस्तावित करते हैं। यह इस बात को समाहित करता है कि संघट्ट में अणुओं का उपयुक्त अभिविन्यास होना चाहिए, यानि–

$$\text{वेग} = P\,Z_{AB}e^{-E_a/RT}$$

* *देहली ऊर्जा = सक्रियण ऊर्जा + अभिक्रियक स्पीशीज़ की ऊर्जा*

© NCERT not to be republished

अतः संघट्ट सिद्धांत में सक्रियण ऊर्जा एवं उपयुक्त अभिविन्यास दोनों ही साथ–साथ प्रभावी संघट्ट का मानक निर्धारित करते हैं अर्थात् अभिक्रिया वेग को निर्धारित करते हैं।

संघट्ट सिद्धांत की कुछ कमियाँ हैं, जैसे कि इसमें परमाणुओं/अणुओं को कठोर गोले माना गया है तथा इनके संरचना पहलू को नकारा गया है। आप इस सिद्धांत तथा अन्य सिद्धांतों के विषय में और अधिक विस्तृत अध्ययन अपनी उच्च कक्षाओं में करेंगे।

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**4.7** ताप का वेग स्थिरांक पर क्या प्रभाव होगा?

**4.8** परमताप, 298K में 10K की वृद्धि होने पर रासायनिक अभिक्रिया का वेग दुगुना हो जाता है। इस अभिक्रिया के लिए $E_a$ की गणना कीजिए।

**4.9** 581K ताप पर अभिक्रिया $2\ HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2\ (g)$ के लिए सक्रियण ऊर्जा का मान 209.5 kJ $mol^{-1}$ है। अणुओं के उस अंश की गणना कीजिए जिसकी ऊर्जा सक्रियण ऊर्जा के बराबर अथवा इससे अधिक है।

## सारांश

**रासायनिक बलगतिकी** रासायनिक अभिक्रिया में अभिक्रिया वेग, विभिन्न कारकों का प्रभाव, परमाणुओं की पुनर्व्यवस्था तथा मध्यवर्ती के बनने का अध्ययन है। अभिक्रिया वेग, इकाई समय में अभिकारकों की सांद्रता घटने अथवा उत्पादों की सांद्रता वृद्धि से संबंधित होता है। इसे किसी क्षण विशेष पर तात्क्षणिक वेग के रूप में और किसी दीर्घ समय अंतराल में औसत वेग से प्रदर्शित किया जा सकता है। अभिक्रिया वेग पर अनेक कारक, जैसे–ताप, अभिकारकों की सांद्रता तथा उत्प्रेरक प्रभाव डालते हैं। अभिक्रिया वेग के गणितीय निरूपण को **वेग नियम** कहते हैं। इसे प्रयोग द्वारा निर्धारित किया जाता है तथा इसकी प्रागुक्ति नहीं की जा सकती। किसी अभिकारक के प्रति अभिक्रिया की कोटि, वेग नियम में उस अभिकारक की सांद्रता के घातांक के बराबर होती है तथा अभिक्रिया की कुल कोटि वेग नियम में उपस्थित सभी सांद्रताओं के घातांकों के जोड़ के बराबर होती है। **वेग स्थिरांक** वेग नियम में समानुपातन गुणांक होता है। वेग स्थिरांक एवं अभिक्रिया की कोटि का निर्धारण वेग नियम अथवा समाकलित वेग समीकरण द्वारा कर सकते हैं। अभिक्रिया की **आण्विकता** केवल प्राथमिक अभिक्रिया के लिए परिभाषित की जाती है। आण्विकता का मान 1 से 3 तक सीमित होता है जबकि अभिक्रिया की कोटि 0, 1, 2, 3 अथवा भिन्नात्मक भी हो सकती है। प्राथमिक अभिक्रिया के लिए आण्विकता एवं कोटि समान होते हैं।

वेग स्थिरांक की ताप पर निर्भरता की व्याख्या आर्रेनिअस समीकरण ($k = Ae^{-Ea/RT}$) द्वारा की जाती है। $E_a$ **सक्रियण ऊर्जा** है तथा इसका मान सक्रियित संकुल तथा अभिकारक अणुओं के मध्य ऊर्जा के अंतर के संगत होता है और A (आर्रेनिअस कारक अथवा पूर्व-घातांकी गुणक) संघट्ट की आवृत्ति के संगत होता है। यह समीकरण स्पष्ट करती है कि ताप में वृद्धि अथवा $E_a$ में कमी से अभिक्रिया वेग में वृद्धि होती है तथा उत्प्रेरक अभिक्रिया के लिए वैकल्पिक पथ प्रदान कर $E_a$ में कमी करता है। संघट्ट सिद्धांत के अनुसार एक अन्य त्रिविम कारक $P$ जो कि संघट्ट करने वाले अणुओं के अभिविन्यास पर निर्भर करता है, महत्वपूर्ण है और यह प्रभावी संघट्टनों में योगदान करता है। अतः इसे समाहित करके आर्रेनिअस समीकरण का रूपांतरण $k = PZ_{AB}e^{-E_a/RT}$ में हो जाता है।



© NCERT not to be republished

# अभ्यास

**4.1** निम्न अभिक्रियाओं के वेग व्यंजकों से इनकी अभिक्रिया कोटि तथा वेग स्थिरांकों की इकाइयाँ ज्ञात कीजिए।

(i) $3NO(g) \rightarrow N_2O\ (g)$   वेग $= k\,[NO]^2$

(ii) $H_2O_2\ (aq) + 3I^-\ (aq) + 2H^+ \rightarrow 2H_2O\ (l) + I_3^-$   वेग $= k\,[H_2O_2][I^-]$

(iii) $CH_3CHO\ (g) \rightarrow CH_4\ (g) + CO(g)$   वेग $= k\,[CH_3CHO]^{3/2}$

(iv) $C_2H_5Cl\ (g) \rightarrow C_2H_4\ (g) + HCl\ (g)$   वेग $= k\,[C_2H_5Cl]$

**4.2** अभिक्रिया $2A + B \rightarrow A_2B$ के लिए वेग $= k\,[A][B]^2$ यहाँ $k$ का मान $2.0 \times 10^{-6}\ mol^{-2}\ L^2\ s^{-1}$ है। प्रारंभिक वेग की गणना कीजिए; जब $[A] = 0.1\ mol\ L^{-1}$ एवं $[B] = 0.2\ mol\ L^{-1}$ हो तथा अभिक्रिया वेग की गणना कीजिए; जब [A] घट कर $0.06\ mol\ L^{-1}$ रह जाए।

**4.3** प्लैटिनम सतह पर $NH_3$ का अपघटन शून्य कोटि की अभिक्रिया है। $N_2$ एवं $H_2$ के उत्पादन की दर क्या होगी जब $k$ का मान $2.5 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}\ s^{-1}$ हो?

**4.4** डाईमेथिल ईथर के अपघटन से $CH_4$, $H_2$ तथा CO बनते हैं। इस अभिक्रिया का वेग निम्न समीकरण द्वारा दिया जाता है–

वेग $= k\,[CH_3OCH_3]^{3/2}$

अभिक्रिया के वेग का अनुगमन बंद पात्र में बढ़ते दाब द्वारा किया जाता है, अतः वेग समीकरण को डाईमेथिल ईथर के आंशिक दाब के पद में भी दिया जा सकता है। अतः

$$\text{वेग} = k\left(p_{CH_3OCH_3}\right)^{3/2}$$

यदि दाब को bar में तथा समय को मिनट में मापा जाये तो अभिक्रिया के वेग एवं वेग स्थिरांक की इकाइयाँ क्या होंगी?

**4.5** रासायनिक अभिक्रिया के वेग पर प्रभाव डालने वाले कारकों का उल्लेख कीजिए।

**4.6** किसी अभिक्रियक के लिए एक अभिक्रिया द्वितीय कोटि की है। अभिक्रिया का वेग कैसे प्रभावित होगा; यदि अभिक्रियक की सांद्रता–

(i) दुगुनी कर दी जाए   (ii) आधी कर दी जाए

**4.7** वेग स्थिरांक पर ताप का क्या प्रभाव पड़ता है? ताप के इस प्रभाव को मात्रात्मक रूप में कैसे प्रदर्शित कर सकते हैं?

**4.8** एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया के निम्नलिखित आँकड़े प्राप्त हुए–

| t/s | 0 | 30 | 60 | 90 |
|---|---|---|---|---|
| $[A]/\ mol\ L^{-1}$ | 0.55 | 0.31 | 0.17 | 0.085 |

30 से 60 सेकेंड समय अंतराल में औसत वेग की गणना कीजिए।

**4.9** एक अभिक्रिया A के प्रति प्रथम तथा B के प्रति द्वितीय कोटि की है

(i) अवकल वेग समीकरण लिखिए।

(ii) B की सांद्रता तीन गुनी करने से वेग पर क्या प्रभाव पड़ेगा?

(iii) A तथा B दोनों की सांद्रता दुगुनी करने से वेग पर क्या प्रभाव पड़ेगा?



© NCERT not to be republished

**4.10** A और B के मध्य अभिक्रिया में A और B की विभिन्न प्रारंभिक सांद्रताओं के लिए प्रारंभिक वेग ($r_0$) नीचे दिए गए हैं।

A और B के प्रति अभिक्रिया की कोटि क्या है?

| | | | |
|---|---|---|---|
| A/ mol $L^{-1}$ | 0.20 | 0.20 | 0.40 |
| B/ mol $L^{-1}$ | 0.30 | 0.10 | 0.05 |
| $r_0$/mol $L^{-1}s^{-1}$ | $5.07 \times 10^{-5}$ | $5.07 \times 10^{-5}$ | $1.43 \times 10^{-4}$ |

**4.11** $2A + B \rightarrow C + D$ अभिक्रिया की बलगतिकी अध्ययन करने पर निम्नलिखित परिणाम प्राप्त हुए। अभिक्रिया के लिए वेग नियम तथा वेग स्थिरांक ज्ञात कीजिए।

| प्रयोग | [A]/ mol $L^{-1}$ | [B]/ mol $L^{-1}$ | D के विरचन का प्रारंभिक वेग/mol $L^{-1}$ $min^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| I | 0.1 | 0.1 | $6.0 \times 10^{-3}$ |
| II | 0.3 | 0.2 | $7.2 \times 10^{-2}$ |
| III | 0.3 | 0.4 | $2.88 \times 10^{-1}$ |
| IV | 0.4 | 0.1 | $2.40 \times 10^{-2}$ |

**4.12** A तथा B के मध्य अभिक्रिया A के प्रति प्रथम तथा B के प्रति शून्य कोटि की है। निम्न तालिका में रिक्त स्थान भरिए।

| प्रयोग | [A]/mol $L^{-1}$ | [B]/mol $L^{-1}$ | प्रारंभिक वेग/mol $L^{-1}$ $min^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| I | 0.1 | 0.1 | $2.0 \times 10^{-2}$ |
| II | – | 0.2 | $4.0 \times 10^{-2}$ |
| III | 0.4 | 0.4 | – |
| IV | – | 0.2 | $2.0 \times 10^{-2}$ |

**4.13** नीचे दी गई प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं के वेग स्थिरांक से अर्धायु की गणना कीजिए–

(i) 200 $s^{-1}$ (ii) 2 $min^{-1}$ (iii) 4 $year^{-1}$

**4.14** $^{14}C$ के रेडियोएक्टिव क्षय की अर्धायु 5730 वर्ष है। एक पुरातत्व कलाकृति की लकड़ी में, जीवित वृक्ष की लकड़ी की तुलना में 80 % $^{14}C$ की मात्रा है। नमूने की आयु का परिकलन कीजिए।

**4.15** गैस प्रावस्था में 318 K पर $N_2O_5$ के अपघटन की [$2 N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$] अभिक्रिया के आँकड़े नीचे दिए गए हैं–

| *t*/s | 0 | 400 | 800 | 1200 | 1600 | 2000 | 2400 | 2800 | 3200 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $10^2 \times [N_2O_5]$/ mol $L^{-1}$ | 1.63 | 1.36 | 1.14 | 0.93 | 0.78 | 0.64 | 0.53 | 0.43 | 0.35 |

(i) $[N_2O_5]$ एवं *t* के मध्य आलेख खींचिए।

(ii) अभिक्रिया के लिए अर्धायु की गणना कीजिए।

(iii) $\log[N_2O_5]$ एवं *t* के मध्य ग्राफ खींचिए।



© NCERT not to be republished

(iv) अभिक्रिया के लिए वेग नियम क्या है?

(v) वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

(vi) $k$ की सहायता से अर्धायु की गणना कीजिए तथा इसकी तुलना (ii) से कीजिए।

**4.16** प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए वेग स्थिरांक 60 $s^{-1}$ है। अभिक्रियक को अपनी प्रारंभिक सांद्रता से $\frac{1}{16}$ वाँ भाग रह जाने में कितना समय लगेगा?

**4.17** नाभिकीय विस्फोट का 28.1 वर्ष अर्धायु वाला एक उत्पाद $^{90}Sr$ होता है। यदि कैल्सियम के स्थान पर 1μg, $^{90}Sr$ नवजात शिशु की अस्थियों में अवशोषित हो जाए और उपापचयन से ह्रास न हो तो इसकी 10 वर्ष एवं 60 वर्ष पश्चात् कितनी मात्रा रह जाएगी?

**4.18** दर्शाइए कि प्रथम कोटि की अभिक्रिया में 99% अभिक्रिया पूर्ण होने में लगा समय 90% अभिक्रिया पूर्ण होने में लगने वाले समय से दुगुना होता है।

**4.19** एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया में 30% वियोजन होने में 40 मिनट लगते हैं। $t_{1/2}$ की गणना कीजिए।

**4.20** 543 K ताप पर एज़ोआइसोप्रोपेन के हेक्सेन तथा नाइट्रोजन में विघटन के निम्न आँकड़े प्राप्त हुए। वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

| $t$ (sec) | $p$ (mm Hg में) |
|---|---|
| 0 | 35.0 |
| 360 | 54.0 |
| 720 | 63.0 |

**4.21** स्थिर आयतन पर, $SO_2Cl_2$ के प्रथम कोटि के ताप अपघटन पर निम्न आँकड़े प्राप्त हुए–

$$SO_2Cl_2\,(g) \rightarrow SO_2\,(g) + Cl_2\,(g)$$

अभिक्रिया वेग की गणना कीजिए जब कुल दाब 0.65 atm हो।

| प्रयोग | समय/s | कुल दाब/atm |
|---|---|---|
| 1 | 0 | 0.5 |
| 2 | 100 | 0.6 |

**4.22** विभिन्न तापों पर $N_2O_5$ के अपघटन के लिए वेग स्थिरांक नीचे दिए गये हैं–

| $T$/°C | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 |
|---|---|---|---|---|---|
| $10^5 \times k/s^{-1}$ | 0.0787 | 1.70 | 25.7 | 178 | 2140 |

ln $k$ एवं $1/T$ के मध्य ग्राफ खींचिए तथा $A$ एवं $E_a$ की गणना कीजिए। 30°C तथा 50°C पर वेग स्थिरांक को प्रागुक्त कीजिए।

**4.23** 546 K ताप पर हाइड्रोकार्बन के अपघटन में वेग स्थिरांक $2.418 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ है। यदि सक्रियण ऊर्जा 179.9 kJ/mol हो तो पूर्व-घातांकी गुणन का मान क्या होगा?

**4.24** किसी अभिक्रिया A → उत्पाद के लिए $k = 2.0 \times 10^{-2} s^{-1}$ है। यदि A की प्रारंभिक सांद्रता 1.0 mol $L^{-1}$ हो तो 100s के पश्चात् इसकी सांद्रता क्या रह जाएगी?

**4.25** अम्लीय माध्यम में सूक्रोस का ग्लूकोस एवं फ्रक्टोज़ में विघटन प्रथम कोटि की अभिक्रिया है। इस अभिक्रिया की अर्धायु 3.0 घंटे है। 8 घंटे बाद नमूने में सूक्रोस का कितना अंश बचेगा?

**4.26** हाइड्रोकार्बन का विघटन निम्न समीकरण के अनुसार होता है। $E_a$ की गणना कीजिए।

$$k = (4.5 \times 10^{11}\ s^{-1})\ e^{-28000K/T}$$



© NCERT not to be republished

**4.27** $H_2O_2$ के प्रथम कोटि के विघटन को निम्न समीकरण द्वारा लिख सकते हैं–

$$\log k = 14.34 - 1.25 \times 10^4 K/T$$

इस अभिक्रिया के लिए $E_a$ की गणना कीजिए। कितने ताप पर इस अभिक्रिया की अर्धायु 256 मिनट होगी?

**4.28** 10°C ताप पर A के उत्पाद में विघटन के लिए $k$ का मान $4.5 \times 10^3\ s^{-1}$ तथा सक्रियण ऊर्जा 60 kJ $mol^{-1}$ है किस ताप पर $k$ का मान $1.5 \times 10^4 s^{-1}$ होगा?

**4.29** 298 K ताप पर प्रथम कोटि की अभिक्रिया के 10% पूर्ण होने का समय 308 K ताप पर 25% अभिक्रिया पूर्ण होने में लगे समय के बराबर है। यदि $A$ का मान $4 \times 10^{10} s^{-1}$ हो तो 318 K ताप पर $k$ तथा $E_a$ की गणना कीजिए।

**4.30** ताप में 293 K से 313 K तक वृद्धि करने पर किसी अभिक्रिया का वेग चार गुना हो जाता है। इस अभिक्रिया के लिए सक्रियण ऊर्जा की गणना यह मानते हुए कीजिए कि इसका मान ताप के साथ परिवर्तित नहीं होता।

## पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर

**4.1** $r_{av} = 6.66 \times 10^{-6}$ mol $L^{-1}$ $s^{-1}$

**4.2** अभिक्रिया का वेग = A के विलुप्त होने की दर = 0.005 mol $L^{-1}$ $min^{-1}$

**4.3** अभिक्रिया की कोटि 2.5 है।

**4.4** $X \rightarrow Y$, वेग = $k[X]^2$, वेग 9 गुना बढ़ेगा।

**4.5** t = 444 s

**4.6** $1.925 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

**4.8** $E_a = 52.897$ kJ $mol^{-1}$

**4.9** $1.471 \times 10^{-19}$

© NCERT not to be republished

# एकक 5

# पृष्ठ रसायन

## उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप–

- अंतरापृष्ठीय परिघटना एवं इसके महत्व का वर्णन कर सकेंगे;
- अधिशोषण को परिभाषित कर सकेंगे एवं इसे भौतिक एवं रासायनिक अधिशोषण में वर्गीकृत कर सकेंगे;
- अधिशोषण की क्रियाविधि की व्याख्या कर सकेंगे;
- गैसों एवं विलयनों के ठोसों पर अधिशोषण को नियंत्रित करने वाले कारकों की व्याख्या कर सकेंगे;
- फ्रॉयंडलिक (Freundlich) अधिशोषण समतापी वक्रों के आधार पर अधिशोषण परिणामों की व्याख्या कर सकेंगे;
- उद्योगों में उत्प्रेरक की भूमिका का महत्व समझ सकेंगे;
- कोलॉइडी अवस्था की प्रकृति का वर्णन कर सकेंगे;
- कोलॉइडों का विरचन, गुणों एवं शुद्धीकरण का वर्णन कर सकेंगे;
- इमल्शनों (पायस) का वर्गीकरण एवं उनका विरचन तथा गुणों का वर्णन कर सकेंगे;
- जेल निर्माण की परिघटना का वर्णन कर सकेंगे;
- कोलॉइडों के उपयोगों को सूचीबद्ध कर सकेंगे।

*"कुछ अत्यधिक महत्वपूर्ण रसायनों का औद्योगिक उत्पादन ठोस उत्प्रेरकों की सतह पर होने वाली अभिक्रियाओं द्वारा किया जाता है।"*

पृष्ठ रसायन सतह या अंतरापृष्ठ पर होने वाली परिघटनाओं से संबंधित क्षेत्र है। अंतरापृष्ठ या सतह को स्थूल प्रावस्थाओं से अलग दर्शाने के लिए एक हाइफन (–) या स्लैश (/) का उपयोग किया जाता है। उदाहरणार्थ, एक ठोस एवं गैस के बीच अंतरापृष्ठ को, ठोस – गैस या ठोस / गैस द्वारा दर्शाया जाता है। पूर्ण मिश्रणीयता के कारण गैसों के मध्य कोई अंतरापृष्ठ नहीं होता। पृष्ठ रसायन में हम जिन स्थूल प्रावस्थाओं के संपर्क में आते हैं वे शुद्ध यौगिक या विलयन हो सकते हैं। अंतरापृष्ठ की मोटाई बहुधा कुछ अणुओं तक सीमित रहती है, परंतु इसका क्षेत्रफल स्थूल प्रावस्थाओं के कणों के आकार पर निर्भर करता है। बहुत-सी ध्यान देने योग्य महत्वपूर्ण परिघटनाएं जैसे, संक्षारण, इलेक्ट्रोड प्रक्रम, विषमांगी उत्प्रेरण, विलीनीकरण एवं क्रिस्टलीकरण, अंतरापृष्ठ पर परिलक्षित होती हैं। पृष्ठ रसायन का विषय उद्योग, विश्लेषण कार्य एवं दैनिक जीवन की परिस्थितियों में कई अनुप्रयोग पाता है।

पृष्ठ अध्ययनों को सतर्कतापूर्वक निष्पादित करने हेतु पृष्ठ का वस्तुतः स्वच्छ होना अतिआवश्यक है। $10^{-8}$ से $10^{-9}$ पास्कल कोटि के अति उच्च निर्वात में आजकल धातुओं के अत्यधिक स्वच्छ पृष्ठ प्राप्त करना संभव है। ऐसे स्वच्छ सतह वाले ठोस पदार्थों को निर्वात में ही भंडारित करना चाहिए अन्यथा उनका पृष्ठ, वायु के प्रमुख अवयवों अर्थात् डाइनाइट्रोजन एवं डाइऑक्सीजन के अणुओं से आच्छादित हो जाएगा।

इस एकक में आप कोलॉइड, इमल्शन तथा जेल सहित पृष्ठ रसायन की कुछ महत्वपूर्ण विशिष्टताओं, जैसे– अधिशोषण, उत्प्रेरण और कोलॉइडों के बारे में पढ़ेंगे।

## 5.1 अधिशोषण

ऐसे अनेक उदाहरण हैं जो यह प्रदर्शित करते हैं कि किसी ठोस के पृष्ठ की प्रवृत्ति, संपर्क में आने वाली प्रावस्था के अणुओं को आकर्षित कर धारित करने की होती है। यह अणु केवल पृष्ठ पर ही रहते हैं एवं स्थूल में गहराई पर नहीं जाते। **अणुक स्पीशीज़ का किसी ठोस या द्रव के स्थूल की अपेक्षा पृष्ठ पर संचित होना अधिशोषण कहलाता है।** अणुक

© NCERT not to be republished

स्पीशीज़ या पदार्थ जो कि पृष्ठ पर सांद्रित या संचित होता है **अधिशोष्य** कहलाता है एवं पदार्थ जिसके पृष्ठ पर **अधिशोषण** होता है, **अधिशोषक** कहलाता है।

अधिशोषण निश्चित रूप से पृष्ठीय परिघटना है। विशेष रूप से बारीक चूर्ण अवस्था में ठोस, जो अधिक पृष्ठ क्षेत्रफल के होते हैं, जैसे चारकोल, सिलिका जेल, ऐलुमिना जेल, मिट्टी, कोलॉइड सूक्ष्म विभाजित धातुएं इत्यादि अच्छे अवशोषक का कार्य करते हैं।

**क्रियाविधियों में अधिशोषण**

(i) यदि चूर्णित चारकोल वाले बंद पात्र में $O_2$, $H_2$, CO, $Cl_2$, $NH_3$ या $SO_2$ जैसी गैसें ली जाएं, तो ऐसा देखा जाता है कि पात्र में गैस का दाब घट जाता है। गैस के अणु चारकोल की सतह पर सांद्रित हो जाते हैं अर्थात् गैसें सतह पर अधिशोषित हो जाती हैं।

(ii) एक कार्बनिक रंजक जैसे मेथिलीन ब्लू के विलयन में जब जांतव चारकोल मिलाकर विलयन को अच्छी प्रकार हिलाया जाता है, तो **निस्यंद** (छनित्र) रंगहीन हो जाता है क्योंकि रंजक के अणु चारकोल की सतह पर एकत्रित हो जाते हैं अर्थात् अधिशोषित हो जाते हैं।

(iii) अपरिष्कृत शर्करा के जलीय विलयन को जब जांतव चारकोल की परतों पर से प्रवाहित किया जाता है तो यह रंगहीन हो जाता है; क्योंकि रंगीन पदार्थ चारकोल द्वारा अधिशोषित कर लिए जाते हैं।

(iv) सिलिका जेल की उपस्थिति में वायु शुष्क हो जाती है, क्योंकि जल के अणु जेल की सतह पर अधिशोषित हो जाते हैं।

उपरोक्त उदाहरणों से यह स्पष्ट है कि ठोस पृष्ठ गैस या द्रव के अणुओं को अधिशोषण के कारण बाँधे रखती हैं। किसी अधिशोषित पदार्थ को उस पृष्ठ से हटाना जिस पर वह अधिशोषित है, **विशोषण** कहलाता है।

### 5.1.1 अधिशोषण एवं अवशोषण में विभेद

अधिशोषण में पदार्थ केवल पृष्ठ पर सांद्रित होता है एवं अधिशोषक की सतह से स्थूल में प्रवेश नहीं करता, जबकि अवशोषण में पदार्थ, ठोस के संपूर्ण स्थूल में समानरूप से वितरित हो जाता है। उदाहरण के लिए जब एक चाक को स्याही में डुबोया जाता है तो चाक की सतह रंजक अणुओं के अधिशोषण के कारण स्याही का रंग धारण कर लेती है। केवल स्याही का विलायक अवशोषण के कारण चाक में अंदर तक चला जाता है। चाक को तोड़ने पर यह अंदर से सफेद निकलती है। जल वाष्प का उदाहरण लेकर अधिशोषण एवं अवशोषण में विभेद किया जा सकता है। जल वाष्प शुष्क कैल्सियम क्लोराइड के द्वारा अवशोषित होती है जबकि सिलिका जेल द्वारा अधिशोषित होती है। दूसरे शब्दों में, अधिशोषण में अधिशोष्य की सांद्रता केवल अधिशोषक के पृष्ठ पर बढ़ती है जबकि अवशोषण में सांद्रता ठोस के संपूर्ण स्थूल में एक समान रहती है।

*अधिशोषण एवं अवशोषण साथ-साथ भी हो सकते हैं। दोनों प्रक्रमों को समझाने के लिए शोषण शब्द (पद) का प्रयोग किया जाता है।*

### 5.1.2 अधिशोषण की क्रियाविधि

अधिशोषण की उत्पत्ति इस तथ्य से होती है कि अधिशोषक के पृष्ठीय कण वैसे वातावरण में नहीं होते जिसमें स्थूल के अंदर के कण होते हैं। अधिशोषक के अंदर के कणों पर लगने वाले सभी बल आपस में संतुलित होते हैं परंतु पृष्ठीय कण सभी दिशाओं में अपनी प्रकार के परमाणुओं या अणुओं से घिरे नहीं होते, अतः उन पर असंतुलित या अधिशेष आकर्षण बल होते हैं। अधिशोषक के ये बल ही अधिशोष्य कणों को आकर्षित करने के लिए उत्तरदायी होते हैं। एक दिए गए ताप एवं दाब पर अधिशोषण की सीमा अधिशोषक के प्रति इकाई द्रव्यमान का क्षेत्रफल बढ़ने के साथ बढ़ती है।



© NCERT not to be republished

दूसरा महत्वपूर्ण कारक जो अधिशोषण की विशेषता चित्रित करता है, वह है अधिशोषण ऊष्मा। अधिशोषण होने पर पृष्ठ के अवशिष्ट बलों में सदैव कमी आती है अर्थात् पृष्ठ ऊर्जा में कमी आती है जो कि ऊष्मा के रूप में प्रकट होती है। अतः अधिशोषण सदा एक ऊष्माक्षेपी प्रक्रम होता है। दूसरे शब्दों में, अधिशोषण का $\Delta H$ हमेशा ऋणात्मक होता है। जब एक गैस अधिशोषित होती है, तो इसके अणुओं का संचलन (movement) सीमित हो जाता है। इससे अधिशोषण के पश्चात् गैस की ऐन्ट्रॉपी घट जाती है। अर्थात् $\Delta S$ ऋणात्मक होता है। इस प्रकार अधिशोषण होने पर निकाय की एन्थैल्पी एवं एन्ट्रॉपी घटती हैं। किसी प्रक्रम के स्वतः प्रवर्तित होने के लिए, ऊष्मागतिकीय आवश्यकता यह है कि स्थिर ताप एवं दाब पर $\Delta G$ ऋणात्मक होना चाहिए अर्थात् गिब्ज़ ऊर्जा में कमी होनी चाहिए। समीकरण $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ के आधार पर $\Delta G$ तभी ऋणात्मक हो सकता है जब $\Delta H$ का मान पर्याप्त ऋणात्मक हो, क्योंकि $-T\Delta S$ का मान धनात्मक है। अतः अधिशोषण प्रक्रम में, जो कि स्वतः प्रवर्तित होता है, इन दोनों गुणकों का संयोजन $\Delta G$ को ऋणात्मक बनाता है। जैसे-जैसे अधिशोषण बढ़ता है $\Delta H$ कम ऋणात्मक होता जाता है एवं अंत में $\Delta H$, $T\Delta S$ के तुल्य हो जाता है एवं $\Delta G$ का मान शून्य हो जाता है। इस अवस्था पर साम्य स्थापित हो जाता है।

### 5.1.3 अधिशोषण के प्रकार

ठोसों पर गैसों के अधिशोषण दो प्रकार के होते हैं। यदि किसी ठोस के पृष्ठ पर गैस का संचयन दुर्बल वान्डरवालस बलों के कारण होता है तो अधिशोषण को **भौतिक अधिशोषण** (Physical adsorption or Physiorption) कहते हैं। जब गैस के अणु या परमाणु ठोस पृष्ठ पर रासायनिक बंधों से जुड़ते हैं तो अधिशोषण, **रासायनिक अधिशोषण** या **रसोवशोषण** (**Chemical** Adsorption or Chemisorption) कहलाता है। रासायनिक बंध प्रकृति में सहसंयोजक या आयनिक हो सकते हैं। रसोवशोषण में उच्च सक्रियण ऊर्जा सम्मिलित होती है, अतः इसे सामान्यतया सक्रियत अधिशोषण संदर्भित किया जाता है। कभी-कभी ये दोनों प्रक्रम साथ-साथ होते हैं एवं अधिशोषण का प्रकार निश्चित करना आसान नहीं होता। निम्न ताप पर होने वाला भौतिक अधिशोषण ताप बढ़ाने पर रसोवशोषण में बदल जाता है। उदाहरण के लिए, डाइहाइड्रोजन पहले निकैल की सतह पर वान्डरवालस बलों के द्वारा अधिशोषित होती है। तत्पश्चात् हाइड्रोजन के अणु, परमाणुओं में वियोजित होते हैं, जो कि रसोवशोषण द्वारा निकैल की सतह पर बंधे रहते हैं। दोनों प्रकार के अधिशोषणों के कुछ प्रमुख अभिलक्षण नीचे वर्णित किए गए हैं।

**भौतिक अधिशोषण के अभिलक्षण**

(i) ***विशिष्टता की कमी*** – एक अधिशोषक की दी गई सतह किसी विशिष्ट गैस के लिए कोई प्राथमिकता नहीं दर्शाती क्योंकि वान्डरवाल्स बल व्यापक होते हैं।

(ii) ***अधिशोष्य की प्रकृति*** – किसी ठोस द्वारा अधिशोषित गैस की मात्रा गैस की प्रकृति पर निर्भर करती है। सामान्यतया, सरलतापूर्वक द्रवणीय गैसें (यानि उच्च क्रांतिक तापों वाली) आसानी से अधिशोषित हो जाती हैं, क्योंकि वान्डरवाल्स बल क्रांतिक तापों के निकट अधिक प्रबल होते हैं। इसीलिए 1g सक्रियत चारकोल, मेथेन (क्रांतिक ताप 190 K) की अपेक्षा अधिक सल्फर डाइऑक्साइड (क्रांतिक ताप 630K) को अधिशोषित करता है जो कि 4.5 mL डाइहाइड्रोजन (क्रांतिक ताप 33K) से भी अधिक है।

(iii) ***उत्क्रमणीय प्रकृति*** – गैस का ठोस पर अधिशोषण सामान्यतया उत्क्रमणीय होता है।

अतः ठोस + गैस $\rightleftharpoons$ गैस/ठोस + ऊर्जा

दाब बढ़ाने पर अधिक गैस अधिशोषित होती है क्योंकि इससे गैस का आयतन कम होता है (ले-शातैलिए का सिद्धांत) और दाब घटाकर गैस को निकाला जा सकता है। अधिशोषण





© NCERT not to be republished

प्रक्रम ऊष्माक्षेपी होने के कारण, भौतिक अधिशोषण निम्न ताप पर सहजता से होता है और ताप बढ़ने पर घटता है (ले-शातैलिए का सिद्धांत)।

(iv) ***अधिशोषक का पृष्ठीय क्षेत्रफल–*** अधिशोषण का परिमाण अधिशोषक के पृष्ठीय क्षेत्रफल के बढ़ने के साथ बढ़ता है। अत: महीन चूर्णित धातुएं एवं सरंध्र पदार्थ जिनका पृष्ठीय क्षेत्रफल अधिक होता है, अच्छे अधिशोषक होते हैं।

(v) ***अधिशोषण की एन्थैल्पी–*** निसंदेह, भौतिक अधिशोषण एक ऊष्माक्षेपी प्रक्रम है परंतु अधिशोषण की एन्थैल्पी, अत्यधिक कम ($20 - 40$ kJ $mol^{-1}$) होती है। ऐसा इसीलिए होता है क्योंकि गैसीय अणुओं एवं ठोस सतह के मध्य आकर्षण केवल दुर्बल वान्डरवाल्स बलों के कारण होता है।

**रसोवशोषण के अभिलक्षण**

(i) ***उच्च विशिष्टता–*** रसोवशोषण अतिविशिष्ट होता है एवं यह केवल तभी होता है जब अधिशोषक एवं अधिशोष्य के मध्य रासायनिक बंध बनने की कोई संभावना हो। उदाहरणार्थ, ऑक्सीजन धातुओं पर ऑक्साइड बनने के कारण अधिशोषित होती है एवं हाइड्रोजन का संक्रमण धातुओं द्वारा अवशोषण हाइड्राइड बनने के कारण होता है।

(ii) ***अनुत्क्रमणीयता–*** रसोवशोषण में यौगिक बनने के कारण इसकी प्रकृति अनुत्क्रमणीय होती है। रसोवशोषण भी एक ऊष्माक्षेपी प्रक्रम है परंतु उच्च सक्रियण ऊर्जा के कारण निम्न तापों पर यह बहुत धीमा होता है। अधिकांश रासायनिक परिवर्तनों के समान अधिशोषण ताप बढ़ने पर प्राय: बढ़ता है। निम्नताप पर गैस का भौतिक अधिशोषण, उच्च ताप पर रसोवशोषण में बदल सकता है। साधारणतया उच्च दाब भी रसोवशोषण के लिए सहायक होता है।

(iii) ***पृष्ठीय क्षेत्रफल–*** भौतिक अधिशोषण के समान, रसोवशोषण भी अधिशोषक का पृष्ठीय क्षेत्रफल बढ़ने पर बढ़ता है।

(iv) ***अधिशोषण की एन्थैल्पी–*** रसोवशोषण की एन्थैल्पी उच्च (80-240 kJ $mol^{-1}$) होती है क्योंकि इसमें रासायनिक बंध का निर्माण होता है।

**सारणी 5.1– भौतिक अधिशोषण एवं रासायनिक अधिशोषण की तुलना**

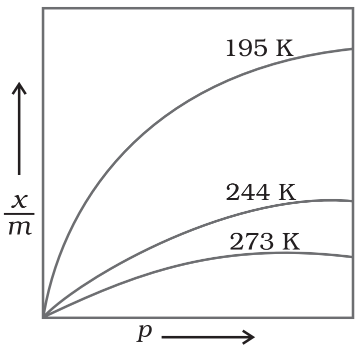
| भौतिक अधिशोषण | रासायनिक अधिशोषण (रसोवशोषण) |
|---|---|
| 1. यह वान्डरवाल्स बलों के कारण उत्पन्न होता है। | 1. यह रासायनिक बंध बनने के कारण होता है। |
| 2. यह प्रकृति में विशिष्ट नहीं है। | 2. यह प्रकृति में अतिविशिष्ट होता है। |
| 3. यह प्रकृति में उत्क्रमणीय है। | 3. यह अनुत्क्रमणीय है। |
| 4. यह गैस की प्रकृति पर निर्भर करता है। अधिक आसानी से द्रवणीय गैसें सहजता से अधिशोषित होती हैं। | 4. यह भी गैस की प्रकृति पर निर्भर करता है। वे गैसें जो अधिशोषक से क्रिया करती हैं, रसोशोषण दर्शाती है। |
| 5. इसमें अधिशोषण की एन्थैल्पी कम (20-40 kJ $mol^{-1}$) होती है। | 5. इसमें अधिशोषण की एन्थैल्पी ($30 - 240$ kJ$mol^{-1}$) उच्च होती है। |
| 6. अधिशोषण के लिए निम्न ताप सहायक होता है। यह ताप बढ़ने पर घटता है। | 6. अधिशोषण के लिए उच्च ताप सहायक होता है। यह ताप बढ़ने पर बढ़ता है। |
| 7. इसमें सुप्रेक्ष्य सक्रियण ऊर्जा की आवश्यकता नहीं होती। | 7. कभी-कभी उच्च सक्रियण ऊर्जा की आवश्यकता होती है। |
| 8. यह पृष्ठीय क्षेत्रफल पर निर्भर करता है। यह पृष्ठीय क्षेत्रफल के बढ़ने पर बढ़ता है। | 8. यह भी पृष्ठीय क्षेत्रफल पर निर्भर करता है। यह भी पृष्ठीय क्षेत्रफल के बढ़ने पर बढ़ता है। |
| 9. उच्च दाब पर अधिशोषक के पृष्ठ पर यह बहुअणुक परतों के रूप में परिणामित होता है। | 9. यह एकल अणुक परत के रूप में फलित होता है। |

© NCERT not to be republished

### 5.1.4 अधिशोषण समतापी

अधिशोषक द्वारा अधिशोषित गैस की मात्रा में स्थिर ताप पर दाब के साथ परिवर्तन एक वक्र के माध्यम से व्यक्त किया जा सकता है, जिसे **अधिशोषण समतापी** कहते हैं।

**फ्रॉयन्डलिक समतापीवक्र–** फ्रॉयन्डलिक ने 1909 में ठोस अधिशोषक के इकाई द्रव्यमान द्वारा एक निश्चित ताप पर अधिशोषित गैस की मात्रा एवं दाब के मध्य एक प्रयोगाश्रित संबंध दिया। संबंध को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है –




*चित्र 5.1–अधिशोषण समतापी वक्र*

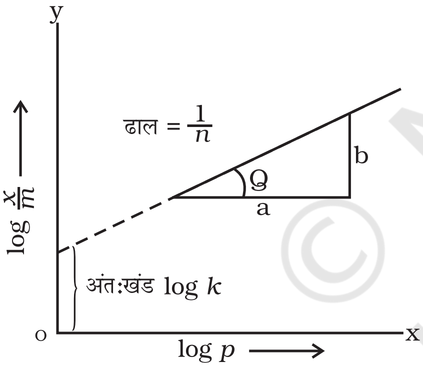
$$\frac{x}{m} = k.p^{1/n} \ (n > 1) \qquad (5.1)$$

जहाँ $x$ अधिशोषक के $m$ द्रव्यमान द्वारा $p$ दाब पर अधिशोषित गैस का द्रव्यमान है। $k$ एवं $n$ स्थिरांक हैं जो कि किसी निश्चित ताप पर अधिशोषक एवं गैस की प्रकृति पर निर्भर करते हैं। संबंध को सामान्यतया एक वक्र के रूप में निरूपित किया जाता है जिसमें अधिशोषक के प्रति ग्राम द्वारा अधिशोषित गैस का द्रव्यमान दाब के विपरीत आलेखित किया जाता है (चित्र 5.1)। ये वक्र इंगित करते हैं कि एक निश्चित दाब पर, ताप बढ़ाने से भौतिक अधिशोषण घटता है। ये वक्र उच्च दाब पर हमेशा संतृप्ता की ओर बढ़ते प्रतीत होते हैं।

समीकरण 5.1 का लघुगणक लेने पर–

$$\log\frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n}\log p \qquad (5.2)$$

फ्रॉयन्डलिक समतापी वक्र की वैधता, आलेख में $\log\frac{x}{m}$ को $y$-अक्ष (कोटि) एवं $\log p$ को x-अक्ष (भुज) पर लेकर प्रमाणित की जा सकती है। यदि यह एक सीधी रेखा आती है तो फ्रॉयन्डलिक समतापी वक्र प्रमाणित है, अन्यथा नहीं (चित्र 5.2)। सीधी रेखा के ढाल $\frac{1}{n}$ का मान देता है। y-अक्ष पर अंत:खंड $\log k$ का मान देता है।




*चित्र 5.2–फ्रॉयन्डलिक समतापी*

फ्रॉयन्डलिक समतापी अधिशोषण के व्यवहार की सन्निकट व्याख्या करता है। गुणक $\frac{1}{n}$ का मान 0 एवं 1 के मध्य हो सकता है (अनुमानित सीमा 0.1 से 0.5)। अत: समीकरण 5.2 दाब के सीमित विस्तार तक ही लागू होती है।

क्योंकि $\frac{1}{n} = 0, \frac{x}{m}$ = स्थिरांक, अत: अधिशोषण दाब से स्वतंत्र है।

जब $\frac{1}{n} = 1, \frac{x}{m} = k\,p$ अर्थात $\frac{x}{m} \propto p$, अत: अधिशोषण में परिवर्तन दाब के अनुक्रमानुपाती है। दोनों ही प्रतिबंधों का प्रायोगिक परिणामों से समर्थन होता है। प्रायोगिक समतापी सदैव उच्च दाब पर संतृप्ता की ओर अभिगमन करते प्रतीत होते हैं। इसे फ्रॉयन्डलिक समतापी से नहीं समझाया जा सकता। इस प्रकार यह उच्च दाब पर असफल हो जाता है।

### 5.1.5 विलयन प्रावस्था से अधिशोषण

ठोस, विलयनों से भी घुले हुए पदार्थों का अधिशोषण कर सकते हैं। जब ऐसीटिक अम्ल के जलीय विलयन को चारकोल के साथ हिलाया जाता है तो अम्ल का एक अंश चारकोल के द्वारा अधिशोषित हो जाता है एवं विलयन में अम्ल की सांद्रता घट जाती है। इसी प्रकार से लिटमस का विलयन चारकोल के साथ हिलाने पर रंगहीन हो जाता है। जब $Mg(OH)_2$ को मैग्नेसॉन अभिकर्मक की उपस्थिति में अवक्षेपित किया जाता है तो यह नीला रंग ग्रहण कर लेता है।

© NCERT not to be republished

यह रंग मैग्नेसॉन के अधिशोषण के कारण होता है। विलयन प्रावस्था से अधिशोषण में निम्नलिखित प्रेक्षण प्राप्त किए गए हैं।

(i) अधिशोषण की सीमा ताप के बढ़ने पर घटती है।

(ii) अधिशोषण की सीमा, अधिशोषक का पृष्ठीय क्षेत्रफल बढ़ने पर बढ़ती है।

(iii) अधिशोषण की सीमा, विलयन में विलेय की सांद्रता पर निर्भर करती है।

(iv) अधिशोषण की सीमा अधिशोषण एवं अधिशोष्य की प्रकृति पर निर्भर करती है।

विलयनों से अधिशोषण की परिशुद्ध क्रियाविधि ज्ञात नहीं है। फ्रॉयन्डलिक समीकरण विलयनों से अधिशोषण के व्यवहार का इस अंतर के साथ सन्निकट वर्णन करती है कि दाब के स्थान पर विलयन की सांद्रता पर विचार किया जाता है। अर्थात्,

$$\frac{x}{m} = kC^{1/n} \tag{5.3}$$

(यहाँ C साम्यसांद्रता है, अर्थात् अधिशोषण पूर्ण होने पर सांद्रता)

उपरोक्त समीकरण का लघुगणक लेने पर हम पाते हैं,

$$\log\frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n}\log C \tag{5.4}$$

$\log\frac{x}{m}$ को $\log C$ के विपरीत आलेखित करने पर एक सीधी रेखा प्राप्त होती है जो कि फ्रॉयन्डलिक समतापी के सत्यापन को दर्शाती है। इसको प्रायोगिक तौर पर ऐसीटिक अम्ल की विभिन्न सांद्रताओं के विलयन लेकर परखा जा सकता है। विलयनों के समान आयतन, चारकोल की समान मात्राओं में अलग-अलग फ्लास्कों में मिलाये जाते हैं। अधिशोषण के पश्चात् प्रत्येक फ्लास्क में ऐसीटिक अम्ल की अंतिम सांद्रता ज्ञात की जाती है। प्रारंभिक एवं अंतिम सांद्रताओं में अंतर, '$x$' का मान देता है। उपरोक्त समीकरण का उपयोग करते हुए फ्रॉयन्डलिक समतापी की सत्यता स्थापित की जा सकती है।

## 5.1.6 अधिशोषण के अनुप्रयोग

अधिशोषण की परिघटना के अनेक अनुप्रयोग हैं। कुछ महत्वपूर्ण अनुप्रयोग यहाँ सूचीबद्ध किए गए हैं–

(i) **उच्च निर्वात उत्पन्न करने में**

अत्यधिक उच्च निर्वात उत्पन्न करने के लिए, निर्वात पंप द्वारा निर्वातित पात्र से लेशमात्र वायु, चारकोल पर अधिशोषित करके निकाली जा सकती है।

(ii) **गैस मास्क**

गैस मास्क (एक युक्ति, जिसमें सक्रियित चारकोल या अधिशोषकों का मिश्रण होता है) का उपयोग कोयले की खानों में साँस लेते समय, विषैली गैसों को अधिशोषित करने के लिए किया जाता है।

(iii) **आद्रता पर नियंत्रण**

सिलिका जेल एवं ऐलुमिनियम जेल का उपयोग नमी को दूर करने एवं आद्रता को नियंत्रित करने के लिए किया जाता है।

(iv) **विलयनों से रंगीन पदार्थों को हटाना**

जांतव चारकोल विलयनों की रंगीन अशुद्धियों को अधिशोषित कर रंग हटा देता है।

(v) **विषमांगी उत्प्रेरण**

उत्प्रेरक की ठोस सतह पर अभिक्रियकों का अधिशोषण अभिक्रिया की दर बढ़ा देता है। औद्योगिक महत्व की ऐसी कई गैसीय अभिक्रियाएं हैं, जिनमें ठोस उत्प्रेरकों का होना आवश्यक है। अमोनिया के उत्पादन में लोहे का उत्प्रेरक की तरह उपयोग,



© NCERT not to be republished

$H_2SO_4$ का संपर्क प्रक्रम से उत्पादन, एवं तेलों के हाइड्रोजनीकरण में सूक्ष्मविभाजित निकैल का उपयोग, विषमांगी उत्प्रेरण के उत्कृष्ट उदाहरण हैं।

(vi) **अक्रिय गैसों का पृथक्करण**

गैसों के चारकोल द्वारा अधिशोषण की मात्रा में भिन्नता होने के कारण मिश्रण में से अक्रिय गैसों को नारियल चारकोल पर, विभिन्न तापों पर अधिशोषित करके पृथक किया जा सकता है।

(vii) **व्याधियों के उपचार में**

अनेक औषध कीटाणुओं को अधिशोषण द्वारा मारने में प्रयुक्त होते हैं।

(viii) **झाग प्लवन प्रक्रम**

चीड़ के तेल एवं झाग कारक का उपयोग करके एक निम्न श्रेणी के सल्फाइड अयस्क को सिलिका जेल एवं अन्य मृदा पदार्थों से पृथक कर सांद्रित किया जा सकता है। (एकक 1 देखें)

(ix) **अधिशोषण सूचक**

कुछ अवक्षेपों की सतहें, जैसे– सिल्वर हैलाइड, इओसिन, फ्लुओरेसाइन आदि जैसे कुछ रंजकों को अवशोषित कर सकती हैं एवं इस प्रकार अंतिम बिंदु पर अभिलक्षणिक रंग प्रदान करती हैं।

(x) **वर्णलेखिकीय विश्लेषण**

अधिशोषण की परिघटना पर आधारित वर्णलेखिकीय विश्लेषण के विश्लेषिक एवं औद्योगिक क्षेत्रों में अनेक उपयोग हैं।

### पाठ्यनिहित प्रश्न

**5.1** रसोवशोषण के दो अभिलक्षण दीजिए।

**5.2** ताप बढ़ने पर भौतिक अधिशोषण क्यों घटता है?

**5.3** अपने क्रिस्टलीय रूपों की तुलना में चूर्णित पदार्थ अधिक प्रभावी अधिशोषक क्यों होते हैं?

## 5.2 उत्प्रेरण

पोटैशियम क्लोरेट को तीव्र गर्म करने पर यह डाइऑक्सीजन देते हुए धीरे-धीरे विघटित हो जाता है। विघटन 653 से 873 ताप परास पर होता है।

$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$$

तथापि, जब उक्त अभिक्रिया में थोड़ा-सा मैंगनीज डाइऑक्साइड मिला दिया जाता है तो विघटन उल्लेखनीय निम्न ताप परास, अर्थात् 473-633K, पर हो जाता है एवं अभिक्रिया दर भी पर्याप्त रूप से बढ़ जाती है। मिलाए गए मैंगनीज डाइऑक्साइड का द्रव्यमान एवं संघटन अपरिवर्तित रहता है। इसी प्रकार से बाहरी पदार्थों की उपस्थिति मात्र से कई रासायनिक अभिक्रियाओं की दरें परिवर्तित की जा सकती हैं। विभिन्न बाहरी पदार्थों के विभिन्न रासायनिक अभिक्रियाओं पर प्रभाव का व्यवस्थित अध्ययन सर्वप्रथम 1835 में बर्ज़ीलियस ने किया। उसने ऐसे पदार्थों के लिए उत्प्रेरक पद का सुझाव दिया।

वे पदार्थ जो रासायनिक अभिक्रिया के पश्चात् रासायनिक एवं मात्रात्मक रूप से अपरिवर्तित रहते हुए, रासायनिक अभिक्रिया की दर में वृद्धि कर देते हैं, **उत्प्रेरक** कहलाते



© NCERT not to be republished

हैं एवं इस परिघटना को उत्प्रेरण कहते हैं। आप खंड 4.5 में उत्प्रेरकों एवं इनकी कार्यप्रणाली के बारे में पढ़ चुके हैं।

**वर्धक एवं विषकारक**

वर्धक वे पदार्थ होते हैं जो उत्प्रेरक की सक्रियता बढ़ा देते हैं जबकि विष, उत्प्रेरक की सक्रियता घटा देते हैं। उदाहरण के लिए अमोनिया के हाबर प्रक्रम द्वारा उत्पादन में, मॉलिब्डेनम लोहे के लिए वर्धक का कार्य करता है, जो कि उत्प्रेरक की तरह प्रयुक्त होता है।

$$N_2 + 3H_2(g) \xrightarrow[Mo(s)]{Fe(s)} 2NH_3(g)$$

### 5.2.1 समांगी एवं विषमांगी उत्प्रेरण

उत्प्रेरण मुख्यतः दो समूहों में विभाजित किया जा सकता है–

**(क) समांगी उत्प्रेरण**

जब अभिक्रियक एवं उत्प्रेरक समान प्रावस्था (अर्थात् द्रव या गैस) में हों तो प्रक्रम समांगी उत्प्रेरण कहलाता है। समांगी उत्प्रेरण के कुछ उदाहरण निम्नलिखित हैं–

(i) सीसा कक्ष विधि (लेड चेंबर प्रक्रम) में नाइट्रोजन के ऑक्साइडों की उत्प्रेरक की तरह उपस्थिति में, सल्फर डाइऑक्साइड का डाइऑक्सीजन के साथ अभिक्रिया द्वारा सल्फर डाइऑक्साइड में ऑक्सीकरण–

$$2SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{NO(g)} 2SO_3(g)$$

अभिक्रियक, सल्फर डाइऑक्साइड तथा ऑक्सीजन एवं उत्प्रेरक नाइट्रिक ऑक्साइड सभी समान प्रावस्था में हैं।

(ii) हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा प्रदत्त $H^+$ आयनों से मेथिल ऐसीटेट का जल अपघटन उत्प्रेरित होता है।

$$CH_3COOCH_3(l) + H_2O(l) \xrightarrow{HCl(aq)} CH_3COOH(aq) + CH_3OH(aq)$$

अभिक्रियक एवं उत्प्रेरक दोनों ही समान प्रावस्था में हैं।

(iii) शर्करा का जल अपघटन, सल्फ्यूरिक अम्ल द्वारा प्रदत्त $H^+$ आयनों से उत्प्रेरित होता है।

$$\underset{\text{विलयन}}{C_{12}H_{22}O_{11}(aq)} + H_2O(l) \xrightarrow{H_2SO_4(l)} \underset{\text{ग्लूकोस}}{C_6H_{12}O_6(aq)} + \underset{\text{फ्रक्टोस}}{C_6H_{12}O_6(aq)}$$

अभिक्रियक एवं उत्प्रेरक दोनों समान प्रावस्था में हैं।

**(ख) विषमांगी उत्प्रेरण**

उत्प्रेरकी प्रक्रम जिसमें अभिक्रियक एवं उत्प्रेरक भिन्न प्रावस्थाओं में होते हैं, विषमांगी उत्प्रेरण कहलाता है। विषमांगी उत्प्रेरण के कुछ उदाहरण निम्नलिखित हैं–

(i) Pt की उपस्थिति में सल्फर डाइऑक्साइड का सल्फर ट्राइऑक्साइड में ऑक्सीकरण–

$$2SO_2(g) \xrightarrow{Pt(s)} 2SO_3(g)$$

अभिक्रियक गैसीय प्रावस्था में हैं जबकि उत्प्रेरक ठोस अवस्था में हैं।

(ii) हाबर प्रक्रम में सूक्ष्म विभाजित लोहे की उपस्थिति में अमोनिया बनने में डाइनाइट्रोजन एवं डाइहाइड्रोजन के मध्य संयोजन–





© NCERT not to be republished

$$N_2(g) + 3H_2(g) \xrightarrow{Fe(s)} 2NH_3(g)$$

अभिक्रियक गैसीय प्रावस्था में हैं जबकि उत्प्रेरक ठोस प्रावस्था में हैं।

(iii) ओस्टवाल्ड प्रक्रम में, प्लेटिनम गेज की उपस्थिति में, अमोनिया का नाइट्रिक ऑक्साइड में ऑक्सीकरण–

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \xrightarrow{Pt(s)} 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

अभिक्रियक गैसीय प्रावस्था में हैं जबकि उत्प्रेरक ठोस प्रावस्था में हैं।

(iv) सूक्ष्म विभाजित निकैल उत्प्रेरक की उपस्थिति में वनस्पति तेलों का हाइड्रोजनन–

वनस्पति तेल $(l) + H_2(g) \xrightarrow{Ni(s)}$ वनस्पति घी (s)

अभिक्रियकों में से एक द्रव प्रावस्था में है जबकि दूसरा गैसीय प्रावस्था में है और उत्प्रेरक ठोस प्रावस्था में है।

### 5.2.2 विषमांगी उत्प्रेरण का अधिशोषण सिद्धांत

यह सिद्धांत विषमांगी उत्प्रेरण की क्रियाविधि को स्पष्ट करता है। प्राचीन सिद्धांत जो कि उत्प्रेरण का अधिशोषण सिद्धांत कहलाता था, के अनुसार गैसीय प्रावस्था या विलयन में अभिक्रियक, ठोस उत्प्रेरक के पृष्ठ पर अधिशोषित हो जाते हैं। पृष्ठ पर अभिक्रियकों की सांद्रता में वृद्धि अभिक्रिया की दर को बढ़ा देती है। अधिशोषण एक ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है अत: अधिशोषण की ऊष्मा, अभिक्रिया की दर बढ़ाने में प्रयुक्त हो जाती है।

उत्प्रेरण क्रिया को मध्यवर्ती यौगिक के बनने के पदों में वर्णित किया जा सकता है, जिसका सिद्धांत आप पूर्व में ही खंड 4.5.1 में पढ़ चुके हैं। आधुनिक अधिशोषण सिद्धांत मध्यवर्ती यौगिक निर्माण सिद्धांत एवं प्राचीन अधिशोषण सिद्धांत का संयोजन है। उत्प्रेरण क्रिया उत्प्रेरक की सतह पर केंद्रित होती है। क्रियाविधि में पाँच पद सम्मिलित होते हैं–

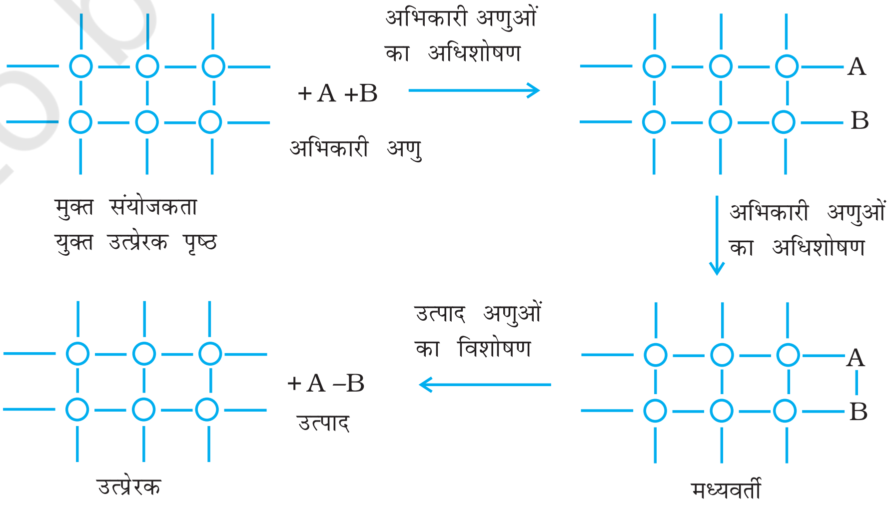
(i) उत्प्रेरक की सतह पर अभिक्रियकों का विसरण

(ii) उत्प्रेरक की सतह पर अभिक्रियक अणुओं का अधिशोषण,

(iii) एक मध्यवर्ती निर्माण द्वारा उत्प्रेरक की सतह पर रासायनिक अभिक्रिया का होना (चित्र 5.3)।

(iv) उत्प्रेरक सतह से अभिक्रिया उत्पादों का विशोषण होने के बाद सतह का दोबारा अधिक अभिक्रिया होने के लिए उपलब्ध कराना।

(v) अभिक्रिया उत्पादों का उत्प्रेरक की सतह से दूर विसरण।




*चित्र 5.3–अभिकारी अणुओं का अधिशोषण, मध्यवर्ती का बनना एवं उत्पादों का विशोषण।*

© NCERT not to be republished

उत्प्रेरक की सतह पर मुक्त संयोजकताएं होती हैं, जैसा स्थूल के आंतरिक भाग में नहीं है। यह संयोजकताएं रासायनिक आकर्षण बलों के लिए स्थान उपलब्ध करवाती हैं। जब कोई गैस एक ऐसी सतह के संपर्क में आती है तो इसके अणु शिथिल रासायनिक संयोजन के कारण वहाँ बँध जाते हैं। यदि अलग प्रकार के अणु पास-पास अधिशोषित हो जाएं तो एक दूसरे से अभिक्रिया कर सकते हैं जिससे नए अणु बन जाते हैं। इस प्रकार बने अणु सतह को नए अभिक्रियक अणुओं के लिए छोड़ते हुए वाष्पीकृत हो जाते हैं।

यह सिद्धांत समझाता है कि अभिक्रिया के अंत में उत्प्रेरक का द्रव्यमान एवं रासायनिक संघटन क्यों अपरिवर्तित रहता है तथा यह कम मात्रा में भी कैसे प्रभावी होता है। तथापि, यह उत्प्रेरक वर्धक एवं उत्प्रेरक विष की क्रिया को स्पष्ट नहीं करता।

**ठोस उत्प्रेरकों की महत्वपूर्ण विशेषताएं**

***(क) सक्रियता–*** बहुत सीमा तक का उत्प्रेरक की सक्रियता रसोवशोषण की प्रबलता पर निर्भर करती है। सक्रिय होने के लिए अभिक्रियक, उत्प्रेरक पर पर्याप्त प्रबलता से अधिशोषित होने चाहिए। तथापि वे इतनी प्रबलता से अधिशोषित नहीं होने चाहिए कि वे गतिहीन हो जाएं एवं अन्य अभिक्रियकों के लिए उत्प्रेरक की सतह पर कोई स्थान रिक्त न रहे। हाइड्रोजनन अभिक्रियाओं के लिए यह पाया गया है कि उत्प्रेरकी सक्रियता आवर्तसारणी में वर्ग 5 से वर्ग 11 के तत्वों तक बढ़ती है, जिनमें वर्ग 7 से 9 के तत्व अधिकतम सक्रियता दर्शाते हैं (कक्षा 11, एकक 3)।

$$2H_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{Pt} 2H_2O(l)$$

***(ख) वरणात्मकता (चयनात्मकता)–*** किसी उत्प्रेरक की वरणात्मकता उसकी किसी अभिक्रिया को दिशा देकर एक विशेष उत्पाद बनाने की क्षमता है, जब उन्हीं रासायनिक अवस्थाओं में अनेक उत्पाद बनना संभव हो। विभिन्न उत्प्रेरकों की वरणात्मकता भिन्न होती है। उदाहरणार्थ $H_2$ एवं CO से प्रारंभ करके एवं भिन्न उत्प्रेरकों के प्रयोग से हम भिन्न-भिन्न उत्पाद प्राप्त कर सकते हैं।

(i) $CO(g) + 3H_2(g) \xrightarrow{Ni} CH_4(g) + H_2O(g)$

(ii) $CO(g) + 2H_2(g) \xrightarrow{Cu/ZnO\text{-}Cr_2O_3} CH_3OH(g)$

(iii) $CO(g) + H_2(g) \xrightarrow{Cu} HCHO(g)$

अतः यह निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि, उत्प्रेरक के कार्य की प्रकृति अत्यधिक विशिष्ट होती है। इसलिए एक पदार्थ जो एक अभिक्रिया में उत्प्रेरक का कार्य करता है अन्य अभिक्रियाओं को उत्प्रेरित करने में असमर्थ हो सकता है।

### 5.2.3 ज़िओलाइटों का आकार वरणात्मक उत्प्रेरण

वह उत्प्रेरकी अभिक्रिया जो उत्प्रेरक की रंध्र संरचना एवं अभिक्रियक एवं उत्पाद अणुओं के साइज (आकार) पर निर्भर करती है, **आकार वरणात्मक उत्प्रेरण** कहलाती है। मधु-छत्ते जैसी संरचना के कारण ज़िओलाइट अच्छे आकार-वरणात्मक उत्प्रेरक हैं। यह सिलिकेटस के त्रिविमीय नेटवर्क वाले सूक्ष्मरंध्री ऐलुमिनो सिलीकेट होते हैं, जिनमें कुछ सिलिकन परमाणु ऐलुमिनियम के परमाणुओं द्वारा प्रतिस्थापित होकर Al–O–Si ढाँचा बनाते हैं। ज़िओलाइटों में होने वाली अभिक्रियाएं अभिक्रियक तथा उत्पाद अणुओं के आकार एवं आकृति के साथ-साथ ज़िओलाइटों के सरंध्रों एवं कोटरों (Cavities) पर निर्भर करती हैं। ज़िओलाइट प्रकृति में पाए जाते हैं तथा उत्प्रेरक वरणात्मकता के लिए संश्लेषित भी किए जाते हैं।





© NCERT not to be republished

ज़िओलाइट पेट्रोरसायन उद्योग में हाइड्रोकार्बनों के भंजन एवं समावयवन में उत्प्रेरक के रूप में व्यापक रूप से प्रयुक्त किए जा रहे हैं। ZSM-5 पेट्रोलियम उद्योग में प्रयुक्त होने वाला एक महत्वपूर्ण ज़िओलाइट उत्प्रेरक है। यह ऐल्कोहॉल का निर्जलीकरण करके हाइड्रोकार्बनों का मिश्रण बनता है और उन्हें सीधे ही गैसोलीन (पेट्रोल) में परिवर्तित कर देता है।

### 5.2.4 एन्ज़ाइम उत्प्रेरण

एन्ज़ाइम जटिल नाइट्रोजनी कार्बनिक यौगिक हैं जो कि जीवित पौधों एवं जन्तुओं द्वारा उत्पन्न किए जाते हैं। वास्तविक रूप में ये उच्च अणु द्रव्यमान वाले प्रोटीन अणु हैं जो जल में कोलॉइडी विलयन बनाते हैं। ये बहुत प्रभावी उत्प्रेरक होते हैं जो अनेक, विशेष रूप से प्राकृतिक प्रक्रमों से संबंधित अभिक्रियाओं को उत्प्रेरित करते हैं। जंतुओं एवं पौधों में जीवन प्रक्रम के अनुरक्षण के लिए होने वाली अनेक शारीरिक अभिक्रियाएं, एन्ज़ाइमों द्वारा उत्प्रेरित होती हैं। अतः एन्ज़ाइमों के लिए **जैवरासायनिक उत्प्रेरक** शब्द का प्रयोग होता है एवं उत्प्रेरण की परिघटना **जैवरासायनिक उत्प्रेरण** कहलाती है।

कई एन्ज़ाइम जीवित कोशिकाओं से परिशुद्ध क्रिस्टलीय अवस्था में प्राप्त किए गए हैं परंतु प्रयोगशाला में पहला एन्ज़ाइम 1969 में संश्लेषित किया गया था। एन्ज़ाइम उत्प्रेरित अभिक्रियाओं के कुछ उदाहरण निम्नलिखित हैं–

(i) ***इक्षु-शर्करा (सूक्रोस) का प्रतिलोमन–*** इन्वर्टेज एन्ज़ाइम इक्षु-शर्करा (सूक्रोस) को ग्लूकोस एवं फ्रक्टोज़ में परिवर्तित कर देता है।

$$\underset{\text{इक्षु-शर्करा (सूक्रोस)}}{C_{12}H_{22}O_{11}(aq)} + H_2O(l) \xrightarrow{\text{इन्वर्टेस}} \underset{\text{ग्लूकोस}}{C_6H_{12}O_6(aq)} + \underset{\text{फ्रक्टोज़}}{C_6H_2P_6(aq)}$$

(ii) ***ग्लूकोस का ऐथिल ऐल्कोहॉल में परिवर्तन–*** ज़ाइमेज एन्ज़ाइम ग्लूकोस को एथिल ऐल्कोहॉल एवं कार्बन डाइऑक्साइड में परिवर्तित कर देता है।

$$\underset{\text{ग्लूकोस}}{C_6H_{12}O_6(aq)} \xrightarrow{\text{ज़ाइमेज}} \underset{\text{एथिल ऐल्कोहॉल}}{2C_2H_5OH(aq)} + 2CO_2(g)$$

(iii) ***स्टार्च का माल्टोस में परिवर्तन–*** डायस्टेज एन्ज़ाइम स्टार्च को माल्टोस में परिवर्तित कर देता है।

$$\underset{\text{स्टार्च}}{2(C_6H_{10}O_5)_n(aq)} + nH_2O(l) \xrightarrow{\text{डायस्टेज}} \underset{\text{माल्टोस}}{nC_{12}H_{22}O_{11}(aq)}$$

(iv) ***माल्टोस का ग्लूकोस में परिवर्तन–*** माल्टेज एन्ज़ाइम माल्टोस को ग्लूकोस में परिवर्तित कर देता है।

$$\underset{\text{माल्टोस}}{C_{12}H_{22}O_{11}(aq)} + H_2O(l) \xrightarrow{\text{माल्टेज}} \underset{\text{ग्लूकोस}}{2C_6H_{12}O_6(aq)}$$

(v) ***यूरिया का अमोनिया एवं कार्बन डाइऑक्साइड में अपघटन–*** यूरिएज एन्ज़ाइम इस अपघटन को उत्प्रेरित करता है।

$$NH_2CONH_2(aq) + H_2O(l) \xrightarrow{\text{यूरिएज}} 2NH_3(g) + CO_2(I)$$

(vi) आमाशय में पेप्सिन एन्ज़ाइम प्रोटीनों को पेप्टाइडों में परिवर्तित करता है जबकि आँत में अग्नाशय ट्रिप्सिन प्रोटीनों को जल अपघटन द्वारा एमीनो अम्लों में परिवर्तित करता है।

(vii) ***दुग्ध का दही में परिवर्तन–*** यह एक एन्ज़ाइमिक अभिक्रिया है जो कि दही में उपस्थित लेक्टोबैसिलस एन्ज़ाइम द्वारा होती है।

© NCERT not to be republished

सारणी 5.2 में कुछ प्रमुख एन्जाइमी अभिक्रियाओं का सारांश दिया गया है।

**सारणी 5.2**– कुछ एन्जाइमी अभिक्रियाएं

| एन्जाइम | स्त्रोत | एन्जाइमी अभिक्रियाएं |
|---|---|---|
| इन्वर्टेज | यीस्ट | सुक्रोस → ग्लूकोस तथा फ्रक्टोज़ |
| ज़ाइमेज | यीस्ट | ग्लूकोस → एथिल ऐल्कोहॉल तथा कार्बन डाइऑक्साइड |
| डायस्टेज | माल्ट | स्टार्च → माल्टोस |
| माल्टेज | यीस्ट | माल्टोस → ग्लूकोस |
| यूरिएज | सोयाबीन | यूरिया → अमोनिया तथा कार्बन डाइऑक्साइड |
| पेप्सिन | आमाशय | प्रोटीन → ऐमीनो अम्ल |

**एन्जाइम उत्प्रेरण के अभिलक्षण**–

एन्जाइम उत्प्रेरण दक्षता एवं उच्च कोटि की विशिष्टता में अनूठा है। एन्जाइम उत्प्रेरण के द्वारा निम्न अभिलक्षण दर्शाए जाते हैं:

(i) ***सर्वोत्तम दक्षता*** – एन्जाइम का एक अणु अभिक्रियक के दस लाख अणुओं को प्रति मिनट परिवर्तित कर सकता है।

(ii) ***उच्च विशिष्ट प्रकृति***– प्रत्येक एन्जाइम की विशिष्टता किसी एक अभिक्रिया के लिए होती है अर्थात् एक उत्प्रेरक एक से अधिक अभिक्रियाओं को उत्प्रेरित नहीं कर सकता। उदाहरणार्थ एन्जाइम यूरिएज, केवल यूरिया के जल अपघटन को उत्प्रेरित करता है। यह किसी अन्य एमाइड के जल अपघटन को उत्प्रेरित नहीं करता।

(iii) ***इष्टतम ताप ( Optimum temperature ) पर सर्वाधिक सक्रिय*** – एन्जाइम उत्प्रेरित अभिक्रिया की दर एक निश्चित ताप पर जिसे इष्टतम ताप कहते हैं, अधिकतम हो जाती हैं। अनुकूल इष्टतम ताप के किसी भी ओर एन्जाइम की सक्रियता घट जाती है। एन्जाइम सक्रियता का इष्टतम ताप परास 298–210K है। मानव शरीर का ताप 310K होने के कारण यह एन्जाइम-उत्प्रेरित अभिक्रियाओं के लिए उपयुक्त होता है।

(iv) ***इष्टतम pH पर सर्वाधिक सक्रिय***– एन्जाइम उत्प्रेरित अभिक्रिया की दर एक निश्चित pH पर जिसे इष्टतम pH कहते हैं, अधिकतम होती है इसका मान 5-7 के मध्य होता है।

(v) ***सक्रियक एवं सहएन्जाइमों की उपस्थिति में वर्धमान सक्रियता*** – एन्जाइम की सक्रियता कुछ पदार्थों की उपस्थिति में, जिन्हें सहएन्जाइम कहते हैं, बढ़ जाती है। यह देखा गया है कि जब थोड़ा सा अप्रोटीन (जैसे विटामीन), एन्जाइम के साथ उपस्थित होता है तो, एन्जाइमी की उत्प्रेरकी महत्वपूर्ण रूप से बढ़ जाती है। सक्रियक साधारणतया धात्विक आयन जैसे $Na^{+}$ $Mn^{2+}$ $Co^{2+}$, $Cu^{2++}$ आदि होते हैं। ये धात्विक आयन एन्जाइम अणुओं से दुर्बल रुप से आबंधित होने पर उत्प्रेरकी सक्रियता बढ़ा देते हैं। एमिलेज सोडियम क्लोराइड की उपस्थिति में अर्थात् $Na^{+}$ आयनों की उपस्थिति उत्प्रेरकीय रुप में बहुत सक्रिय होता है।

(vi) ***संदमक एवं विष का प्रभाव***– सामान्य उत्प्रेरकों के समान एन्जाइम भी कुछ पदार्थो की उपस्थिति में संदमित एवं विषाक्त हो जाते हैं। संदमक अथवा विष, एन्जाइम की सतह पर उपस्थित सक्रिय क्रियात्मक समूहों से अन्योन्यक्रिया करके एन्जाइमों की



© NCERT not to be republished

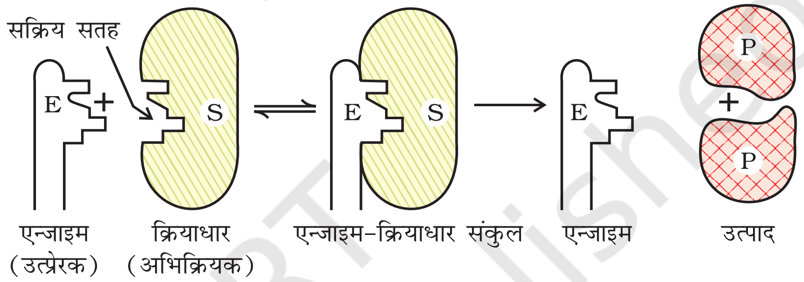
उत्प्रेरकी सक्रियता को प्रायः कम या पूरी तरह समाप्त कर देते हैं। शरीर में कई औषधों का प्रयोग उनके एन्जाइम को संदमित करने के गुण से संबंधित होता है। शरीर में कई औषधों की क्रिया एन्जाइम संदमक से संबंधित होती है।

**एन्जाइम उत्प्रेरण की क्रियाविधि–**

एन्जाइम के कोलॉइडी कणों की सतहों पर बहुत सारे कोटर होते हैं। ये कोटर अभिलक्षणिक आकृति के होते हैं एवं इनमें सक्रिय समूह जैसे– $-NH_2$, -COOH, -SH, -OH, आदि होते हैं। वास्तव में यह सतह पर उपस्थित सक्रिय केंद्र होते हैं। अभिक्रियक के अणु जिनकी परिपूरक आकृति होती है, इन कोटरों में एक ताले में चाबी के समान फिट हो जाते हैं। सक्रिय समूहों की उपस्थिति के कारण एक सक्रियत संकुल बनता है जो विघटित होकर उत्पाद देता है।

इस प्रकार, एन्जाइम उत्प्रेरित अभिक्रियाओं का दो पदों में सम्पन्न होना माना जा सकता है।

$$E + S \rightleftharpoons [E - S] \longrightarrow E + P$$




*चित्र 5.4– एन्जाइम उत्प्रेरित अभिक्रियाओं की क्रियाविधि*

**पद 1** – सक्रियत संकुल बनाने के लिए एन्जाइम का सबस्ट्रेट से आबंधन

$$E + S \rightarrow ES$$

**पद 2** – उत्पाद बनाने के लिए सक्रियत संकुल का विघटन

$$ES \rightarrow E + P$$

### 5.2.5 उद्योगों में उत्प्रेरण

उद्योगों में उत्प्रेरण की उपयोगिता का बोध कराने के लिए सारणी 5.3 में कुछ महत्वपूर्ण तकनीकी उत्प्रेरक प्रक्रम दिए गए हैं।

**सारणी 5.3– कुछ औद्योगिक उत्प्रेरकी प्रक्रम**

| प्रक्रम | उत्प्रेरक |
|---|---|
| 1. अमोनिया उत्पादन के लिए हॉबर प्रक्रम<br>$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ | सूक्ष्म विभाजित लोहा, मॉलिब्डेनम वर्धक के रूप में; अवस्थाएं – 200bar दाब तथा 723-773 K ताप। आजकल आयरन ऑक्साइड़ पोटैशियम ऑक्साइड और ऐलुमिना का मिश्रण प्रयुक्त होता है। |
| 2. नाइट्रिक अम्ल के उत्पादन के लिए ओस्टवाल्ड प्रक्रम<br>$4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O\ (g)$<br>$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2\ (g)$<br>$4NO_2(g) + 2H_2O(l) + O_2(g) \rightarrow 4HNO_3\ (aq)$ | प्लैटिनीकृत ऐस्बेस्टॉस – ताप 573 K |
| 3. स्लफ्यूरिक अम्ल के उत्पादन के लिए संस्पर्श प्रक्रम (Contact process)<br>$2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$<br>$SO_3(g) + H_2SO_4\ (aq) \rightarrow H_2S_2O_7\ (l)$ ओलियम<br>$H_2S_2O_7\ (l) + H_2O\ (l) \rightarrow 2H_2SO_4\ (aq)$ | प्लैटिनीकृत ऐस्बेस्टॉस या वैनेडियम पेन्टाऑक्साइड ($V_2O_5$)<br><br>ताप 673 K - 723 K |

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**5.4** हॉबर प्रक्रम में हाइड्रोजन को NiO उत्प्रेक की उपस्थिति में मेथेन के साथ भाप की अभिक्रिया द्वारा प्राप्त किया जाता है। प्रक्रम को भाप-पुन:संभावन कहते हैं। अमोनिया प्राप्त करने के लिए हॉबर प्रक्रम में CO को हटाना क्यों आवश्यक है?

**5.5** एस्टर का जलअपघटन प्रारंभ में धीमा एवं कुछ समय पश्चात तीव्र क्यों हो जाता है?

**5.6** उत्प्रेरण के प्रक्रम में विशोषण की क्या भूमिका है?

## 5.3 कोलॉइड

हम एकक-2 में सीख चुके हैं कि विलयन समांगी निकाय होते हैं। हम यह भी जानते हैं कि रेत को जल में हिलाने पर यह निलंबन देती है जो कि समय के साथ धीरे-धीरे नीचे बैठ जाता है। निलंबन एवं विलयन की पराकाष्ठाओं के बीच हम निकायों का एक वृहद् समूह पाते हैं जिसे कोलॉइडी परिक्षेपण या सामान्यतया कोलॉइड कहते हैं।

कोलॉइड एक विषमांगी तंत्र होता है जिसमें एक पदार्थ बहुत बारीक कणों के रूप में (परिक्षिप्त प्रावस्था) एक दूसरे पदार्थ में परिक्षेपित रहता है जिसे **परिक्षेपित माध्यम कहते हैं।**

विलयन एवं कोलॉइड में अनिवार्य अंतर कण के माप में होता है। विलयन में अवयव कण, आयन या छोटे अणु होते हैं जबकि कोलॉइड में परिक्षिप्त प्रावस्था एक वृहदणु (जैसे प्रोटीन या संश्लेषित बहुलक) या कई परमाणुओं, आयनों या अणुओं का संकलन होता है। कोलॉइड कण सामान्य अणुओं से बड़े परंतु निलंबन में रहने योग्य छोटे होते हैं। उनके व्यास की सीमा 1 और 1000 nm ($10^{-9}$ से $10^{-6}$ m) के बीच होती है।

कम माप के कारण कोलॉइडी कणों का प्रतिग्राम पृष्ठ क्षेत्रफल बहुत अधिक होता है। 1 cm भुजा वाले एक घन पर विचार कीजिए। इसका कुल पृष्ठ क्षेत्रफल 6 $cm^2$ होगा। यदि इसे $10^{12}$ बराबर घनों में बाँटा जाये तो इन घनों का माप बड़े कोलॉइडी कण के माप के बराबर होगा तथा इनका कुल पृष्ठ क्षेत्रफल 60,000 $cm^2$ या 6 $m^2$ होगा। इस विशाल पृष्ठ क्षेत्रफल के कारण कोलॉइड के कुछ विशेष गुण होते हैं, जिनकी चर्चा हम इस एकक में आगे करेंगे।

## 5.4 कोलॉइडों का वर्गीकरण

कोलॉइडों को निम्न मापदंडों के आधार पर वर्गीकृत किया गया है–

(i) परिक्षिप्त प्रावस्था एवं परिक्षेपण माध्यम की भौतिक अवस्था।

(ii) परिक्षिप्त प्रावस्था एवं परिक्षेपण माध्यम के मध्य अन्योन्यक्रिया की प्रकृति।

(iii) परिक्षिप्त प्रावस्था के कणों का प्रकार।

### 5.4.1 परिक्षिप्त प्रावस्था एवं परिक्षेपण माध्यम की भौतिक अवस्था के आधार पर वर्गीकरण

इस आधार पर कि परिक्षिप्त प्रावस्था तथा परिक्षेपण माध्यम ठोस, द्रव अथवा गैस हैं, आठ प्रकार के कोलॉइडी तंत्र संभव हैं। एक गैस का दूसरी गैस के साथ मिश्रण समांगी होता है, अत: यह कोलॉइडी तंत्र नहीं होता। विभिन्न प्रकार के कोलॉइडों के उदाहरण उनके विशिष्ट नामों सहित सारणी 5.4 में दिए गए हैं।

अनेक परिचित व्यावसायिक उत्पाद एवं प्राकृतिक वस्तुएं कोलॉइड हैं उदाहरण के लिए, फेटी हुई क्रीम झाग है जिसमें गैस, द्रव में परिक्षिप्त है। हवाई जहाजों के आपात्कालीन अवतारण (Landing) के समय उपयोग किए जाने वाले अग्निशामक फोम भी कोलॉइडी तंत्र होते हैं। अधिकांश जैविक तरल, जलीय सॉल (जल में परिक्षिप्त ठोस) होते हैं। एक प्रारूपी कोशिका में उपस्थित प्रोटीन एवं न्यूक्लीक अम्ल कोलॉइड के आकार के कण होते हैं जो आयनों एवं लघुअणुओं के जलीय विलयन में परिक्षिप्त होते हैं।



© NCERT not to be republished

सारणी **5.4**– कोलॉइडी तंत्रों के प्रकार

| परिक्षिप्त प्रावस्था | परिक्षेपण माध्यम | कोलॉइड का प्रकार | उदाहरण |
|---|---|---|---|
| ठोस | ठोस | ठोस सॉल | कुछ रंगीन काँच एवं रत्न प्रस्तर |
| ठोस | द्रव | सॉल | प्रलेप (पेंट), कोशिका तरल |
| ठोस | गैस | एरोसॉल | धुआँ, धूल |
| द्रव | ठोस | जेल | पनीर, जेली |
| द्रव | द्रव | इमल्शन (पायस) | दूध, बालों की क्रीम, मक्खन |
| द्रव | गैस | एरोसॉल | धुंध, कोहरा, बादल, कीटनाशक स्प्रे |
| गैस | ठोस | ठोस सॉल | प्यूमिस पत्थर, फोम रबर |
| गैस | द्रव | फोम | फेन, फेंटी गई क्रीम, साबुन के झाग |

## 5.4.2 परिक्षिप्त प्रावस्था एवं परिक्षेपण माध्यम के मध्य अन्योन्यक्रिया की प्रकृति के आधार पर वर्गीकरण

सारणी 5.4 में दिए गए विभिन्न प्रकार के कोलॉइडों में से सबसे अधिक प्रचलित **सॉल** (द्रवों में ठोस), **जेल** (ठोसों में द्रव) तथा **इमल्शन** (द्रव में द्रव) हैं। किंतु, इस अध्याय में हम केवल सॉल एवं इमल्शनों के बारे में अध्ययन करेंगे। आगे यह भी कहा जा सकता है कि यदि परिक्षेपण माध्यम जल हो तो सॉल को जलविलय (एक्वासॉल) या हाइड्रोसॉल एवं यदि परिक्षेपण माध्यम ऐल्कोहॉल हो तो उसे ऐल्कोसॉल कहते हैं।

परिक्षिप्त प्रावस्था एवं परिक्षेपण माध्यम के मध्य अन्योन्यक्रिया के आधार पर कोलॉइडी सॉल को दो वर्गों में विभाजित किया जा सकता है, यानि **द्रवरागी** (विलायक को आकर्षित करने वाले) एवं **द्रवविरागी** (विलायक को प्रतिकर्षित करने वाले)। यदि परिक्षेपण माध्यम जल हो तो जलरागी एवं जलविरागी नामों का प्रयोग किया जाता है।

(i) **द्रवरागी कोलॉइड**

द्रवरागी शब्द का अर्थ है द्रव को स्नेह करने वाला। गोंद, जिलेटिन स्टार्च, रबर आदि जैसे पदार्थों को उचित द्रव (परिक्षेपण माध्यम) में मिलाने पर सीधे ही प्राप्त होने वाले कोलॉइडी सॉल द्रवरागी कोलॉइड कहलाते हैं। सॉल की एक महत्वपूर्ण विशेषता यह होती है कि यदि परिक्षेपण माध्यम को परिक्षिप्त प्रावस्था से अलग कर दिया जाये (मान लीजिए वाष्पीकरण द्वारा) तो सॉल को केवल परिक्षेपण माध्यम के साथ मिश्रित करके पुनः प्राप्त किया जा सकता है। ऐसे सॉल **उत्क्रमणीय सॉल** भी कहलाते हैं। इसके अतिरिक्त, ये सॉल पर्याप्त स्थायी होते हैं एवं इन्हें आसानी से स्कंदित नहीं किया जा सकता जिसकी विवेचना आगे की जाएगी।

(ii) **द्रवविरागी कोलॉइड**

द्रवविरागी शब्द का अर्थ है द्रव से घृणा करने वाला। धातुएं एवं उनके सल्फाइड आदि जैसे पदार्थ, केवल परिक्षेपण माध्यम में मिश्रित करने से कोलॉइडी सॉल नहीं बनाते। इनके कोलॉइडी सॉल केवल विशेष विधियों (जिनकी चर्चा हम आगे करेंगे) द्वारा ही बनाए जा सकते हैं। ऐसे सॉल द्रवविरागी सॉल कहलाते हैं। ऐसे सॉल को वैद्युत अपघट्य की थोड़ी सी मात्रा मिलाकर, गर्म करके या हिलाकर आसानी से अवक्षेपित (या स्कंदित) किया जा सकता है इसीलिए ये स्थायी नहीं होते। इसके अतिरिक्त

© NCERT not to be republished

एक बार अवक्षेपित होने के बाद ये केवल परिक्षेपण माध्यम के मिलाने मात्र से पुनः कोलॉइडी सॉल नहीं देते। अतः इनको **अनुत्क्रमणीय सॉल** भी कहते हैं। द्रवविरागी सॉल के परीक्षण के लिए स्थायी कारकों की आवश्यकता होती है।

### 5.4.3 परिक्षिप्त प्रावस्था के कणों के प्रकार पर आधारित वर्गीकरण– बहुआण्विक, बृहदाण्विक तथा सहचारी कोलॉइड

परिक्षिप्त प्रावस्था के कणों के प्रकार के आधार पर कोलॉइडों को बहुआणविक, बृहदाण्विक तथा सहचारी कोलॉइडों में वर्गीकृत किया जाता है।

(i) ***बहुआण्विक कोलॉइड***– विलीन करने पर किसी पदार्थ के बहुत से परमाणु या लघु अणु एकत्रित होकर पुंज जैसी ऐसी स्पीशीज बनाते हैं जिनका आकार (साइज) कोलॉइडी सीमा (व्यास <1nm) में होता है। इस प्रकार प्राप्त स्पीशीज़ बहुआण्विक कोलॉइड कहलाती है। उदाहरण के लिए एक गोल्ड सॉल में अनेक परमाणु युक्त भिन्न-भिन्न आकारों के कण हो सकते हैं। सल्फर सॉल में एक हज़ार या उससे भी अधिक $S_8$ सल्फर अणु वाले कण उपस्थित रहते हैं।

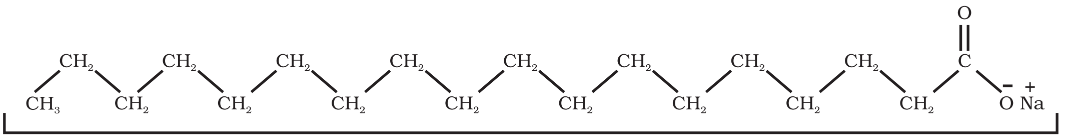
(ii) ***वृहदाण्विक कोलॉइड***– वृहदाणु (एकक 15) उचित विलायकों में ऐसे विलयन बनाते हैं जिनमें वृहदाणुओं का आकार कोलॉइडी सीमा में होता है ऐसे निकाय वृहदाण्विक कोलॉइड कहलाते हैं। ये कोलॉइड बहुत स्थायी होते हैं और अनेक अर्थों में यथार्थ विलयनों के समान होते हैं। प्राकृतिक रूप से पाए जाने वाले वृहदाण्विक कोलॉइडों के उदाहरण हैं– स्टार्च, सेलुलोज प्रोटीन और एन्जाइम एवं मानव निर्मित वृहदाणु हैं– पॉलीथीन, नायलोन, पॉली स्टायरीन, संश्लेषित रबर आदि।

(iii) ***सहचारी कोलॉइड ( मिसेल )***– कुछ पदार्थ ऐसे हैं जो कम सांद्रताओं पर सामान्य प्रबल वैद्युतअपघट्य के समान व्यवहार करते हैं परन्तु उच्च सांद्रताओं पर कणों का पुंज बनने के कारण कोलॉइड के समान व्यवहार करते हैं। इस प्रकार पुंजित कण **मिसेल** कहलाते हैं। ये **सहचारी कोलॉइड** भी कहलाते हैं। मिसेल केवल एक निश्चित ताप से अधिक ताप पर बनते हैं जिसे **क्राफ्ट ताप** कहते हैं, एवं सांद्रता एक निश्चित सांद्रता से अधिक होती है, जिसे **क्रांतिक मिसेल सांद्रता** (CMC) कहते हैं। तनु करने पर ये कोलॉइड पुनः अलग-अलग आयनों में टूट जाते हैं। पृष्ठ सक्रिय अभिकर्मक जैसे साबुन एवं संश्लेषित परिमार्जक इसी वर्ग में आते हैं। साबुनों के लिए CMC का मान $10^{-4}$ से $10^{-3}$ mol $L^{-1}$ होता है। इन कोलॉइडों में द्रवविरागी एवं द्रवरागी दोनों ही भाग होते हैं। मिसेल में 100 या उससे अधिक अणु हो सकते हैं।

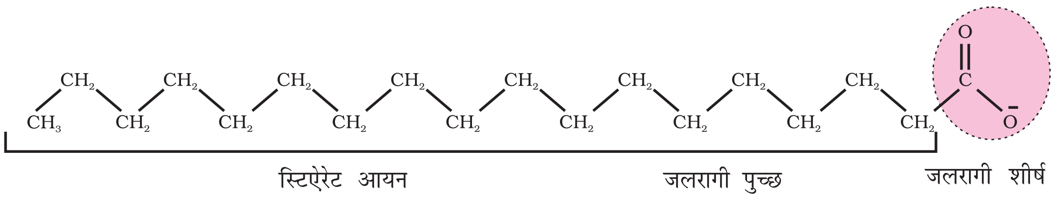
#### मिसेल निर्माण की क्रियाविधि

आइए, हम साबुन के विलयन का उदाहरण लेते हैं। पानी में घुलनशील साबुन उच्च वसा अम्लों के सोडियम अथवा पोटैशियम लवण होते हैं जिन्हें $RCOO^-M^+$ द्वारा व्यक्त किया जा सकता है। उदाहरणार्थ, सोडियम स्टिएरेट (जो कि अनेक बट्टी वाले साबुनों का प्रमुख घटक है।) जल में विलीन करने पर $RCOO^-$ एवं $Na^+$ आयनों में विघटित हो जाता है। किंतु $RCOO^-$ आयन के दो भाग होते हैं– एक लंबी हाइड्रोकार्बन श्रृंखला (जिसे 'अध्रुवीय पुच्छ' भी कहते हैं), जो जलविरागी (जल प्रतिकर्षी) होती है तथा ध्रुवीय समूह $COO^-$ (जिसे 'ध्रुवीय आयनिक शीर्ष' भी कहते हैं।) जो जलरागी (जल को स्नेह करने वाला) होता है।

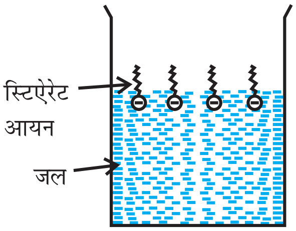
$RCOO^-$ आयन पृष्ठ पर इस प्रकार उपस्थित रहते हैं कि उनका $COO^-$ समूह जल में तथा हाइड्रोकार्बन श्रृंखला R, पृष्ठ से दूर रहती है। परंतु क्रांतिक मिसेल सांद्रता पर ऋणायन विलयन के स्थूल में खिंच आते हैं एवं गोलीय आकार में इस प्रकार एकत्रित हो जाते हैं कि इनकी हाइड्रोकार्बन श्रृंखलाएं गोले के केंद्र की ओर इंगित होती है तथा $COO^-$ भाग गोले



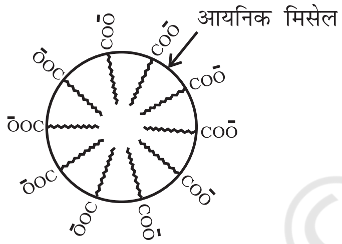

सोडियम स्टिएरेट $(C_{17}H_{35}CO\bar{O}\ \overset{+}{N}a)$



*चित्र 5.5– स्टीऐरेट आयन के जलरागी एवं जलविरागी भाग*




(a)



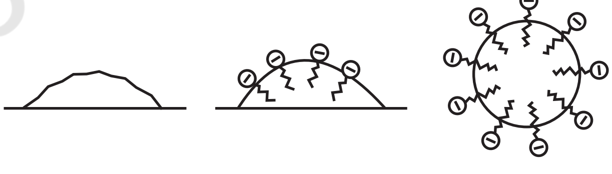

(b)

*चित्र 5.6–(क) साबुन की निम्न सांद्रता पर, जल के पृष्ठ पर स्टिऐरेट आयनों की व्यवस्था (ख) साबुन की क्रांतिक मिसेल सांद्रता पर जल के आंतरिक स्थूल में स्टिऐरेट आयनों की व्यवस्था (आयनिक मिसेल)*

के पृष्ठ पर रहता है। इस प्रकार बना पुंज **आयनिक मिसेल** कहलाता है। इन मिसेलों में इस प्रकार के 100 तक आयन हो सकते हैं।

इसी प्रकार अपमार्जकों जैसे सोडियम लॉरिल सल्फेट, $CH_3(CH_2)_{11}SO_4^-Na^+$ में लंबी हाइड्रोकार्बन शृंखला सहित – $SO_4^-$ ध्रुवीय समूह है, अत: मिसेल बनने की क्रियाविधि साबुनों के समान ही है।

**साबुनों की शोधन-क्रिया–** यह पहले बताया जा चुका है कि मिसेल में एक जल विरोधी हाइड्रोकार्बन का केंद्रीय क्रोड होता है। साबुन की शोधन-क्रिया इस यथार्थ के कारण है कि साबुन के अणु तेल की बूँदों के चारों ओर इस प्रकार से मिसेल बनाते हैं कि स्टिऐरेट आयन का जलविरागी भाग बूँदों के अंदर होता है एवं जलरागी भाग चिकनाई की बूँदों के बाहर (चित्र 5.7) काँटों की तरह निकला रहता है। चूँकि ध्रुवीय समूह जल से अन्योन्यक्रिया कर सकते हैं, अत: स्टिऐरेट आयनों से घिरी हुई तेल की बूँदें जल में खिंच जाती हैं एवं गंदी सतह से हट जाती है। इस प्रकार साबुन तेलों तथा वसाओं का पायसीकरण (Emulsification) करके धुलाई में सहायता करता है। छोटी गोलियों के चारों ओर का ऋण आवेशित आवरण उन्हें एक साथ आकर पुंज बनाने से रोकता है।



(क) (ख) (ग)

*चित्र 5.7– (क) कपड़े पर ग्रीस (ख) ग्रीस बूंदों के चारों ओर व्यवस्थित स्टिऐरेट आयन (ग) स्टिऐरेट आयनों द्वारा घिरी ग्रीस की बूंदे (बनी हुई मिसेल)।*

## 5.4.4 कोलॉइड बनाना

कोलॉइड बनाने की कुछ महत्वपूर्ण विधियाँ निम्नलिखित हैं–

***(क) रासायनिक विधियाँ–*** कोलॉइडी परिक्षेपण द्विक अपघटन, ऑक्सीकरण, अपचयन अथवा जल अपघटन जैसी रासायनिक अभिक्रियाओं द्वारा, जिनमें अणु निर्मित होते हैं, बनाए जा सकते हैं। ये अणु पुंजित होकर सॉल का निर्माण करते हैं।

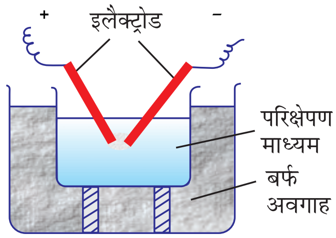
© NCERT not to be republished

$$As_2O_3 + 3H_2S \xrightarrow{\text{द्विक् अपघटन}} As_2S_3 \text{ (सॉल)} + 3H_2O$$

$$SO_2 + 2H_2S \xrightarrow{\text{ऑक्सीकरण}} 3S \text{ (सॉल)} + 2H_2O$$

$$2AuCl_3 + 3HCHO + 3H_2O \xrightarrow{\text{अपचयन}} 2Au \text{ (सॉल)} + 3HCOOH + 6HCl$$

$$FeCl_3 + 3H_2O \xrightarrow{\text{जल अपघटन}} Fe(OH)_3 \text{ (सॉल)} + 3HCl$$




*चित्र 5.8– ब्रेडिग आर्क विधि*

***(ख) विद्युतीय विघटन या ब्रेडिग आर्क विधि–*** इस प्रक्रम में परिक्षेपण एवं संघनन दोनों ही सम्मिलित हैं। गोल्ड, सिल्वर, प्लेटिनम इत्यादि धातुओं के कोलॉइडी सॉल इस विधि द्वारा बनाये जा सकते हैं। इस विधि में परिक्षेपण माध्यम में डूबे धातु के इलैक्ट्रोडों के बीच एक विद्युत आर्क उत्पन्न किया जाता है (चित्र 5.8)। इससे उत्पन्न अत्यधिक ऊष्मा धातु को वाष्पित कर देती है जो फिर संघनित होकर कोलॉइडी आकार के कण बनाती है।

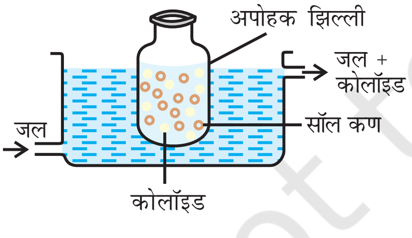
***(ग) पेप्टन–*** पेप्टन को इस प्रकार परिभाषित किया जा सकता है कि **किसी अवक्षेप को वैद्युतअपघट्य की थोड़ी सी मात्रा की उपस्थिति में परिक्षेपण माध्यम के साथ हिलाकर कोलॉइडी सॉल में परिवर्तित करने वाला प्रक्रम पेप्टन कहलाता है।** इस प्रक्रम में प्रयुक्त वैद्युतअपघट्य **पेप्टीकर्मक** कहलाता है। यह विधि सामान्यत: ताज़े बने अवक्षेप को कोलॉइडी सॉल में परिवर्तित करने में प्रयुक्त की जाती है। पेप्टन के दौरान अवक्षेप, वैद्युत अपघट्य के किसी एक प्रकार के आयनों को अपनी सतह पर अवशोषित कर लेता है जिससे अवक्षेप पर ऋणात्मक अथवा धनात्मक आवेश उत्पन्न हो जाता है जो अंतत: कोलॉइडी आकार के छोटे कणों में विभक्त हो जाता है। आप ठोस के कणों पर आवेश उत्पन्न होने तथा कणों के परिक्षेपण के विषय में खंड 3.4.6 में कोलॉइडी कणों पर आवेश शीर्षक के अंतर्गत जानेंगे।

### 5.4.5 कोलॉइडी विलयनों का शुद्धिकरण

कोलॉइडी विलयन बनाते समय उनमें वैद्युतअपघट्य की अतिरिक्त मात्रा एवं कुछ अन्य विलेय अशुद्धियाँ होती हैं। विद्युत अपघट्य की आंशिक मात्रा में उपस्थिति, कोलॉइडी विलयन के स्थायित्व के लिए आवश्यक है, लेकिन इसकी अधिक मात्रा कोलॉइड को स्कंदित कर देती है, अत: यह आवश्यक है कि इन विलेय अशुद्धिओं की सांद्रता को आपेक्षित सीमा तक कम कर दिया जाए। **अशुद्धियों को आवश्यक सीमा तक कम करने के लिए प्रयुक्त प्रक्रम को कोलॉइडी विलियनों का शुद्धिकरण कहते हैं।** कोलॉइडी विलयनों का शुद्धिकरण निम्नलिखित विधियों द्वारा किया जाता है।

(i) **अपोहन (Dialysis)**

यह एक उपयुक्त झिल्ली द्वारा अपोहन करके कोलॉइडी विलयन में से घुले हुए पदार्थो को निकालने का प्रक्रम है। चूँकि वास्तविक विलयन के कण (आयन या छोटे अणु) जांतव झिल्ली (ब्लैडर), पार्चमेन्ट पत्र या सेलोफेन शीट में से निकल सकते हैं परंतु कोलॉइडी कण नहीं, अत: झिल्ली को अपोहन में प्रयुक्त किया जा सकता है। इस उद्देश्य के लिए प्रयुक्त उपकरण **अपोहक** कहलाता है। कोलॉइडी विलयन से भरा एक उपयुक्त झिल्ली का बैग एक पात्र में लटकाया जाता है जिसमें से होकर जल निरंतर बहता रहता है (चित्र 5.9)। अणु एवं आयन झिल्ली में से विसरित होकर बाहरी जल में आ जाते हैं एवं शुद्ध कोलॉइडी विलयन शेष रह जाता है।



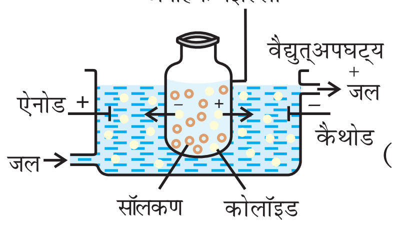

*चित्र 5.9– अपोहन*

(ii) **वैद्युत् अपोहन**

**साधारणतया** अपोहन का प्रक्रम बहुत मन्द होता है। यदि अशुद्ध कोलॉइडी विलयन में विलेय पदार्थ केवल वैद्युत अपघट्य हो तो इसे विद्युत–क्षेत्र लगाकर तेज किया जा सकता है। तब इस प्रक्रम को **वैद्युत् अपोहन** नाम दिया जाता है। कोलॉइडी विलयन



2022-23




*चित्र 5.10– वैद्युत्अपोहन*

को एक उपयुक्त झिल्ली के बैग में रखा जाता है तथा शुद्ध जल को बाहर लिया जाता है। चित्र 5.10 में दर्शाये अनुसार कक्ष में इलैक्ट्रोड लगाये जाते हैं। कोलॉइडी विलयन में उपस्थित आयन विपरीत आवेश वाले इलैक्ट्रोडों की ओर झिल्ली से बाहर गमन कर जाते हैं।

(iii) **अतिसूक्ष्म निस्यंदन**

अतिसूक्ष्म निस्यंदन वह प्रक्रम है जिसमें विशेष रूप से निर्मित निस्यंदक (फिल्टर) द्वारा, जो कि कोलॉइडी कणों के अलावा अन्य सभी पदार्थों के लिए पारगम्य होता है, कोलॉइडी विलयन में उपस्थित विलायकों एवं घुलनशील विलेयों को पृथक किया जाता है। कोलॉइडी कण सामान्य निस्यंदक पत्र में से गुज़र सकते हैं क्योंकि इनके रंध्र बहुत बड़े होते हैं, किंतु कोलॉइडी कणों को निकलने से रोकने के लिए निस्यंदक को **कोलोडियन** में संसेचित कर इसके रंध्रों का आकार छोटा किया जा सकता है। सामान्य कोलोडियन ऐल्कोहॉल एवं ईथर के मिश्रण में नाइट्रोसेलुलोस का 4% विलयन होता है। एक अतिसूक्ष्म निस्यंदक पत्र को एक कोलोडियन विलयन में भिगोकर, फर्मेल्डिहाइड में कठोर बनाकर एवं अंत में सुखाकर बनाया जा सकता है। इस प्रकार के अतिसूक्ष्म निस्यंदक पत्र का प्रयोग कर कोलॉइडी कणों को अन्य पदार्थों से पृथक किया जा सकता है। अतिसूक्ष्म निस्यंदन एक धीमा प्रक्रम है। प्रक्रम की गति बढ़ाने के लिए दाब या चूषण का प्रयोग किया जाता है। शुद्ध कोलॉइडी विलयन प्राप्त करने के लिए निस्यंदक पत्र पर शेष बचे कोलॉइडी कणों को ताज़े परिक्षेपण माध्यम (विलायक) के साथ हिलाया जाता है।

## 5.4.6 कोलॉइडी विलयनों के गुण

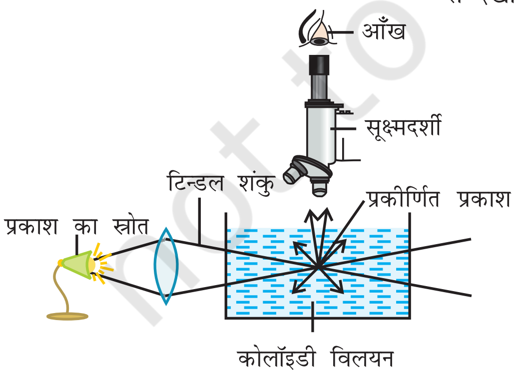
कोलॉइडी विलयनों द्वारा दर्शाये जाने वाले विभिन्न गुण नीचे वर्णित किए गए हैं –

(i) **अणुसंख्यक गुण**

कोलॉइडी कण बड़े पुंज होने के कारण एक कोलॉइडी विलयन में, वास्तविक विलयन की तुलना में कणों की संख्या कम होती है। अत: समान सांद्रताओं पर अणुसंख्यक गुणों (परासरण दाब, वाष्पदाब में अवनमन, द्रवणांक में अवनमन एवं क्वथनांक में उन्नयन) के मान उसी सांद्रता के वास्तविक विलयनों द्वारा दर्शाये गये मानों से कम कोटि के होते हैं।

(ii) **टिन्डल प्रभाव**

यदि अंधेरे में रखा एक समांगी विलयन, प्रकाश की दिशा से देखा जाए, तो यह स्वच्छ दिखाई देता है एवं यदि इसे प्रकाश किरण पुंज की दिशा के लंबवत दिशा से देखा जाए तो यह पूर्णतया अदीप्त दिखाई देता है। कोलॉइडी विलयन को भी इसी प्रकार से पारगमन प्रकाश द्वारा देखने पर पर्याप्त स्वच्छ या पारदर्शी (जिसके आरपार देखा जा सके) दिखाई देते हैं परंतु उन्हें प्रकाश के पथ की दिशा से समकोण दिशा में देखने पर वे मंद से प्रबल दूधियापन दर्शाते हैं। अर्थात् प्रकाश किरण पुंज का पारगमन पथ नीले प्रकाश से प्रदीप्त हो जाता है। यह प्रभाव सर्वप्रथम फैराडे ने प्रेक्षित किया एवं बाद में टिन्डल ने इसका विस्तृत रूप में अध्ययन किया, अत: इसे **टिन्डल प्रभाव** कहा जाता है। प्रकाश का चमकीला कोन, **टिन्डल शंकु** कहलाता है (चित्र 5.11)। टिन्डल प्रभाव वास्तव में इस कारण से होता है कि कोलॉइडी कण, प्रकाश को दिक्-स्थान में सभी दिशाओं में प्रकीर्णित करते हैं। प्रकाश का यह प्रकीर्णन कोलॉइडी परिक्षेपण में किरण के पथ को प्रदीप्त करता है।




*चित्र 5.11– टिन्डल प्रभाव*

टिन्डल प्रभाव सिनेमा हॉल में पिक्चर के प्रोजेक्शन के समय हाल में उपस्थित धूल एवं धुएं के कणों द्वारा प्रकाश के प्रकीर्णन द्वारा देखा जा सकता है। टिन्डल प्रभाव तभी देखा जा सकता है जब निम्नलिखित दो शर्तें पूरी होती हैं–

(i) परिक्षिप्त कणों का व्यास प्रयुक्त प्रकाश की तरंगदैर्घ्य से बहुत कम नहीं होना चाहिए।

(ii) परिक्षिप्त प्रावस्था एवं परिक्षेपण माध्यम के अपवर्तनांक परिमाप में बहुत अंतर होना चाहिए।

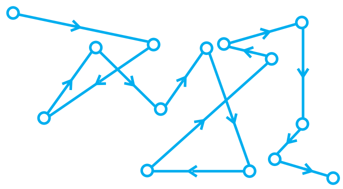
टिन्डल प्रभाव का उपयोग कोलॉइडी एवं वास्तविक विलयन में विभेद करने में किया जाता है। जिगमोन्डी ने 1903 में एक उपकरण, जिसे अतिसूक्ष्मदर्शी कहा जाता है, को बनाने में टिन्डल प्रभाव का उपयोग किया। एक काँच के पात्र में उपस्थित कोलॉइडी विलयन पर तीव्र प्रकाश किरण पुंज संकेंद्रित (Focus) किया जाता है। फिर इस संकेंद्रित प्रकाश के किरण पुंज को लंबवत दिशा में अतिसूक्ष्मदर्शी द्वारा देखा जाता है। पृथक-पृथक कोलॉइडी कण अंधेरी पृष्ठभूमि में चमकदार तारों के समान प्रतीत होते हैं। अतिसूक्ष्मदर्शी वास्तविक कोलॉइडी कणों को प्रदर्शित नहीं करता, बल्कि उनके द्वारा प्रकीर्णित प्रकाश का अवलोकन कराता है। अतः अतिसूक्ष्मदर्शी कोलॉइडी कणों के आकार एवं आकृति के बारे में कोई सूचना नहीं देता।

(iii) **रंग–**

कोलॉइडी विलयन का रंग परिक्षिप्त कणों के द्वारा प्रकीर्णित प्रकाश के तरंगदैर्घ्य पर निर्भर करता है। इसके अतिरिक्त, प्रकाश का तरंगदैर्घ्य कणों के आकार एवं प्रकृति पर निर्भर करता है। कोलॉइडी विलियनों का रंग प्रेक्षक द्वारा प्रकाश को ग्रहण करने के तरीके पर भी निर्भर करता है। उदाहरण के लिए दूध एवं पानी का मिश्रण परावर्तित प्रकाश में देखने पर नीला एवं संचरित प्रकाश में देखने पर लाल दिखाई देता है सूक्ष्मतम कणों वाले गोल्ड सॉल का रंग लाल होता है, जैसे-जैसे कणों का आकार बढ़ता जाता है यह बैंगनी, फिर नीला और अंत में स्वर्णिम हो जाता है।

(iv) **ब्राउनी गति–**

जब कोलॉइडी विलयनों को शक्तिशाली अतिसूक्ष्मदर्शी में देखा जाता है तो कोलॉइडी कण पूरे प्रेक्षित क्षेत्र में लगातार टेढ़ी-मेढ़ी गति की अवस्था में दिखाई देते हैं। यह गति सर्वप्रथम ब्रिटिश वनस्पति वैज्ञानिक रॉबर्ट ब्राउन ने प्रेक्षित की, इसीलिए इसे ब्राउनी गति कहते हैं (चित्र 5.12) । यह गति कोलॉइड की प्रकृति से स्वतंत्र होती है परन्तु कणों के आकार एवं विलयन की श्यानता (विस्कॉसिटी) पर निर्भर करती है। जितना छोटा आकार होगा एवं श्यानता जितनी कम होगी, गति उतनी ही तीव्र होगी।



*चित्र 5.12– ब्राउनी गति*

ब्राउनी गति को परिक्षेपण माध्यम के अणुओं द्वारा कोलॉइडी कणों से असमान टक्कर के द्वारा समझाया गया है। ब्राउनी गति बिलोडन प्रभाव डालती है जो कणों को स्थिर नहीं होने देता तथा इस प्रकार कोलॉइडी सॉल के स्थायित्व के लिए उत्तरदायी होता है।

(v) **कोलॉइडी कणों पर आवेश–**

कोलॉइडी कणों पर हमेशा विद्युत आवेश रहता है। विलयन के सभी कोलॉइडी कणों पर आवेश की प्रकृति समान होती है जो कि धनात्मक या ऋणात्मक हो सकती है। कुछ सामान्य सॉल की सूची उनके कणों पर आवेश की प्रकृति के साथ नीचे दी गई है–





© NCERT not to be republished

| घनात्मक आवेशित सॉल | ऋणात्मक आवेशित सॉल |
|---|---|
| जलयोजित धात्विक ऑक्साइड जैसे - $Al_2O_3$. $xH_2O$, $CrO_3.xH_2O$ तथा $Fe_2O_3.xH_2O$ | धातुएं, जैसे - कॉपर, सिल्वर, गोल्ड सॉल |
| क्षारकीय रंजक पदार्थ जैसे - मेथिलीन नील (Methylene blue) सॉल | धात्विक सल्फाइड, जैसे - $As_2S_3$, $Sb_2S_3$, CosQ सॉल |
| हिमोग्लोबिन (रक्त) | अम्लीय रंजक पदार्थ, जैसे - इओसिन, काँगो रेड सॉल |
| ऑक्साइड, जैसे $TiO_2$ सॉल | स्टार्च, गोंद, जिलेटिन, मृत्तिका (Clay), चारकोल इत्यादि के सॉल। |

कोलॉइडी कणों पर बराबर एवं एक जैसे आवेशों की उपस्थिति कोलॉइडी विलयनों को स्थायित्व देने के लिए मुख्य रुप से उत्तरदायी होती है क्योंकि समान आवेशों के मध्य प्रतिकर्षण बल उन्हें पास-पास आकर सहमिलन या पुंजित होने से रोकते हैं।

सॉल कणों पर आवेश एक या अधिक कारणों से होता है यथा धातुओं के वैद्युतपरिक्षेपण के समय सॉल कणों के द्वारा इलैक्ट्रॉन प्रग्रहण (Capture), विलयन से आयनों का अधिमान्य अधिशोषण एवं/या विद्युतीय दोहरी परत बनने के कारण आयनों का अधिमान्य अधिशोषण के कारण साल कणों पर आवेश उत्पन्न होने का विवरण नीचे दिया गया है।

सॉल कण धनात्मक या ऋणात्मक आयनों के अधिमान्य अधिशोषण द्वारा धनात्मक या ऋणात्मक आवेश ग्रहण कर लेते हैं। परिक्षेपण माध्यम में दो या अधिक आयन उपस्थित होने पर कोलॉइडी कणों द्वारा उस आयन का अधिमान्य अधिशोषण होता है जो कोलॉइड में भी उपस्थित होता है। इसे निम्नलिखित उदाहरण द्वारा समझा जा सकता है।

(क) जब सिल्वर नाइट्रेट के अत्यधिक तनु विलयन को पोटैशियम आयोडाइड के अत्यधिक तनु विलयन में मिलाया जाता है, तब अवक्षेपित सिल्वर आयोडाइड परिक्षेपण माध्यम में से आयोडाइड आयनों को अधिशोषित करके ऋण-आवेशित कोलॉइडी सॉल देता है। किंतु जब KI विलयन को $AgNO_3$ विलयन में मिलाया जाता है तो परिक्षेपण माध्यम से $Ag^+$ आयनों के अधिशोषण के कारण धन-आवेशित सॉल बनता है।

$AgI/I^-$ ऋण-आवेशित     $AgI/Ag^+$ धन-आवेशित

(ख) यदि गर्म जल के आधिक्य में $FeCl_3$ मिलाया जाये तो $Fe^{3+}$ आयनों के अधिशोषण से धन आवेशित जलयोजित फेरिक ऑक्साइड का सॉल बनता है। किंतु यदि फेरिक क्लोराइड को NaOH विलयन में मिलाया जाये तो $OH^-$ आयनों के अधिशोषण के साथ एक ऋण-आवेशित सॉल प्राप्त होता है।

$Fe_2O_3.x.H_2O/Fe^{3+}$ धन-आवेशित     $Fe_2O_3.xH_2O/OH^-$ ऋण-आवेशित

उपरोक्त अधिमान्य अधिशोषण द्वारा पृष्ठ पर धन या ऋण आवेश ग्रहण कर लेने के पश्चात् कोलॉइडी कणों की सतह माध्यम में से प्रतिआयनों को आकर्षित करती है जिससे आयनों की दूसरी परत बनती है जैसा कि नीचे दर्शाया गया है।

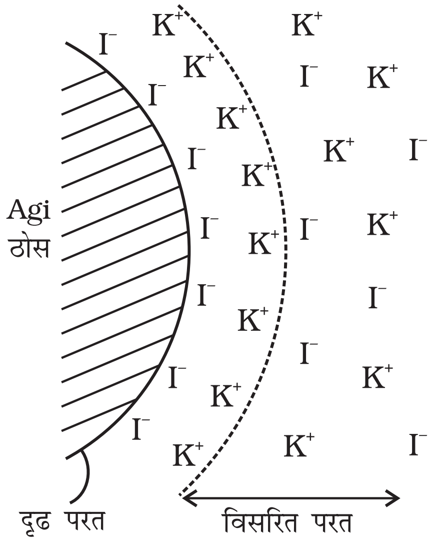
$AgI/I^- K^+$ ऋण-आवेशित     $AgI/Ag^+ I^-$ धन-आवेशित





© NCERT not to be republished

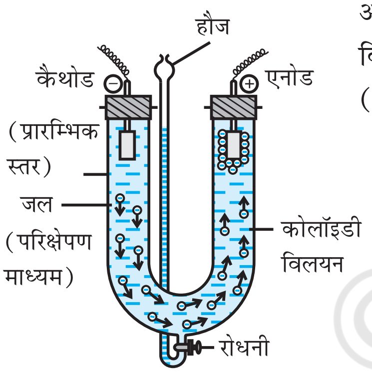
कोलॉइडी कणों के चारों ओर विपरीत आवेशों की दो परतों का संयोजन हेल्महोल्त्स विद्युतीय दोहरी परत कहलाता है। आधुनिक विचारों के अनुसार आयनों की प्रथम परत दृढ़तापूर्वक बँधी रहती है, जिसे स्थिर परत कहते हैं, जबकि दूसरी परत गतिशील होती है जिसे विसरित परत कहते हैं। चित्र 5.13 में दोहरी परत का बनना दर्शाया गया है। आवेशों का पृथक्करण विभव का आधार होता है, अतः स्थिर एवं विसरित भागों पर विपरीत चिह्न के आवेशों के कारण दोनों परतों के मध्य विभवान्तर उत्पन्न हो जाता है। वैसे ही जैसे कि संघरित्र में विभवान्तर उत्पन्न होता है। विपरीत आवेशों वाली स्थिर एवं विसरित परतों के मध्य यह विभवान्तर **वैद्युत गतिक विभव** या **जीटा विभव** कहलाता है।



*चित्र 5.13 (क)– वैद्युत कण संचलन*

यदि दो अघुलनशील कणों (अवक्षेप) पर दोहरी परत न हो तो वह एक दूसरे के बहुत पास आ सकते हैं और तब आकर्षी वान्डरवाल्स बल उन्हें खींच कर एक साथ ले आते हैं। जब कणों पर दोहरी परत होती है, जैसा चित्र 5.13(क) में दर्शाया गया है तो समग्र प्रभाव यह होता है कि कण एक दूसरे से बहुत दूर तक विकर्षित हो जाते हैं। विकर्षण उन्हें पास-पास नहीं आने देता। वह परिक्षिप्त रहते हैं और कोलॉइड स्थायित्व प्राप्त कर लेता है।

सॉल में और अधिक वैद्युत् अपघट्य मिलाने से विसरित दोहरी परत कमज़ोर हो जाती है। जिसके कारण ज़ीटा विभव कम हो जाता है। इससे कणों के मध्य स्थिर वैद्युत् प्रतिकर्षण अत्यधिक कम हो जाता है तथा कोलाइड अवक्षेपित हो जाता है। यही कारण है कोलॉइड विपरीत आवेश वाले आयनों के प्रति विशेष रूप से संवेदी होते हैं।



*चित्र 5.13 (ख)– वैद्युत कण संचलन*

(vi) **वैद्युत कण संचलन (Eletrophoresis) –**

कोलॉइडी कणों पर आवेश की उपस्थिति वैद्युत कण संचलन प्रयोग से संपुष्ट होती है। जब एक कोलॉइडी विलयन में डूबे हुये दो प्लैटिनम इलैक्ट्रोडों पर विद्युत विभव लगाया जाता है तो कोलॉइडी कण एक अथवा दूसरे इलैक्ट्रोड की ओर गमन करते हैं। विद्युत विभव के प्रभाव में कोलॉइडी कणों का संचलन **वैद्युत कण संचलन** कहलाता है। धनात्मक आवेशित कण कैथोड की ओर जबकि ऋणात्मक आवेशित कण ऐनोड की ओर गति करते हैं। यह निम्नलिखित प्रायोगिक व्यवस्था से प्रदर्शित किया जा सकता है (चित्र 5.13(ख))।

जब किसी उपयुक्त प्रकार से वैद्युत कण संचलन अर्थात् कणों की गति रोकी जाती है तो यह देखा जाता है कि परिक्षेपण माध्यम विद्युत क्षेत्र में गति करना प्रारंभ कर देता है। यह परिघटना **वैद्युत परासरण** कहलाती है।

(vii) **स्कंदन या अवक्षेपण**

द्रवविरागी सॉल का स्थायित्व कोलॉइडी कणों पर आवेश के कारण होता है। यदि किसी प्रकार आवेश हटा दिया जाये तो कण एक-दूसरे के समीप आकर पुंजित (या स्कंदित) हो जायेंगे एवं गुरूत्व बल के कारण नीचे बैठ जाएंगे। **कोलॉइडी कणों के नीचे बैठ जाने का प्रक्रम सॉल का स्कंदन या अवक्षेपण कहलाता है।** द्रवस्नेही सॉल का स्कंदन निम्नलिखित विधियों से किया जा सकता है–

(क) ***वैद्युत कण संचलन द्वारा***– कोलॉइडी कण विपरीत आवेशित इलैक्ट्रोड की ओर गति करते हैं एवं इलैक्ट्रोड पर आवेश विसर्जित करके अवक्षेपित हो जाते हैं।

(ख) ***दो विपरीत आवेशित सॉल को मिश्रित करके–*** जब दो विपरीत आवेशित सॉल लगभग समान अनुपात में मिश्रित किए जाते हैं, तो वे एक-दूसरे के आवेश को उदासीन करके आंशिक या पूर्णतया अवक्षेपित हो जाते हैं। जलयोजित फेरिक ऑक्साइड (धन-आवेशित सॉल) एवं आर्सेनियस सल्फाइड (ऋण-आवेशित सॉल) को मिश्रित करने पर ये अवक्षेपित हो जाते हैं। इस प्रकार का स्कंदन पारस्परिक स्कंदन कहलाता है।

(ग) ***क्वथन द्वारा–*** जब एक सॉल को उबाला जाता है तो परिक्षेपण माध्यम के अणुओं के साथ संघट्ट (Collision) बढ़ने से अधिशोषित परत विक्षुब्ध हो जाती है। इससे कणों पर उपस्थित आवेश कम हो जाता है और अंततः इसके कारण वे अवक्षेप के रूप में नीचे बैठे जाते हैं।

(घ) ***वैद्युतअपघट्य मिलाकर–*** जब एक वैद्युतअपघट्य प्रचुर मात्रा में मिलाया जाता है तो कोलॉइडी कण अवक्षेपित हो जाते हैं। इसका कारण यह है कि कोलॉइडी कण अपने से विपरीत आवेश वाले आयनों से अन्योन्यक्रिया करते हैं। इससे उदासीनीकरण होता है जिससे स्कंदन हो जाता है। कणों पर आवेश के उदासीनीकरण के लिए उत्तरदायी आयन स्कंदक आयन कहलाते हैं। एक ऋण आयन धनात्मक आवेशित सॉल का स्कंदन करता है और इसके विलोमतः भी होता है। यह देखा गया है कि साधारणतः ऊर्णी कर्मक आयन की संयोजकता जितनी अधिक होती है उतनी ही अधिक उसकी अवक्षेपण की क्षमता होती है। इसे **हार्डी-शुल्से नियम** कहते हैं। ऋण सॉल के स्कंदन में ऊर्णन क्षमता का क्रम $Al^{3+} > Ba^{2+} > Na^{+}$ होता है।

इसी प्रकार धन सॉल के स्कंदन में ऊर्णन क्षमता का क्रम–

$[Fe(CN)_6]^{4-} > PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^-$ होता है।

किसी विद्युत अपघट्य की मिली मोल प्रति लीटर में न्यूनतम सांद्रता जो किसी सॉल को दो घंटों में स्कंदित करने के लिए आवश्यक हो, स्कंदन मान कहलाती है। जितनी कम मात्रा की आवश्यकता होगी उतनी ही अधिक उस आयन की स्कंदन शक्ति होगी।

### द्रवरागी सॉल का स्कंदन

द्रवरागी सॉल के स्थायित्व के लिए दो कारक उत्तरदायी होते हैं। ये दो कारक हैं, कोलॉइडी कणों पर आवेश एवं उनका विलायकयोजन। जब ये दोनों कारक हटा दिए जाते हैं, तो द्रवरागी सॉल को स्कंदित किया जा सकता है। यह (i) वैद्युतअपघट्य मिलाकर एवं (ii) उपयुक्त विलायक मिलाकर किया जा सकता है।

जब द्रवरागी सॉल में एल्कोहॉल एवं ऐसीटोन जैसे विलायक मिलाए जाते हैं तो परिक्षिप्त प्रावस्था का निर्जलीकरण हो जाता है। इस परिस्थिति में वैद्युतअपघट्य की कम मात्रा से भी स्कंदन हो सकता है।

### कोलॉइडों का रक्षण

द्रवरागी सॉल, द्रवविरागी सॉल की तुलना में अधिक स्थायी होते हैं। इसका कारण यह है कि द्रवरागी कोलॉइड व्यापक रूप से विलायकयोजित होते हैं अर्थात् कोलॉइड कण जिस द्रव में परिक्षिप्त होते हैं, उससे आच्छादित हो जाते हैं।

द्रवरागी कोलॉइडों में द्रवविरागी कोलॉइडों के रक्षण का अद्वितीय गुण होता है। जब द्रवरागी सॉल को द्रवविरागी सॉल में मिलाया जाता है तो द्रवरागी कण, द्रवविरागी कणों के

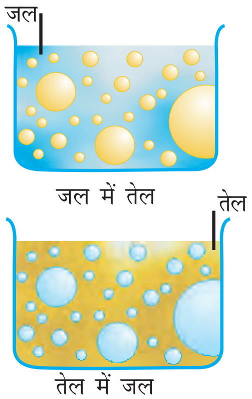


© NCERT not to be republished

चारों ओर एक परत बना लेते हैं एवं इस प्रकार वे उसकी वैद्युत अपघट्य से रक्षा करते हैं। इस उद्देश्य के लिए प्रयुक्त द्रवरागी कोलॉइड **रक्षी कोलॉइड** कहलाते हैं।

## 5.5 इमल्शन (पायस)

ये द्रव, द्रव कोलॉइडी निकाय हैं अर्थात् उनमें सूक्ष्म विभाजित द्रव की बूँदों का दूसरे द्रव में परिक्षेपण होता है। जब दो अमिश्रणीय या आंशिक मिश्रणीय द्रवों के मिश्रण को हिलाया जाता है, तो एक द्रव में दूसरे द्रव का अपरिष्कृत परिक्षेपण प्राप्त होता है जिसे इमल्शन (पायस) कहते हैं। सामान्यतया दो द्रवों में से एक जल होता है। इमल्शन दो प्रकार के होते हैं।



*चित्र 5.14– इमल्शनों के प्रकार*

(i) तेल का जल में परिक्षेपण (o/w प्रकार) एवं

(ii) जल का तेल में परिक्षेपण (w/o प्रकार)

प्रथम निकाय में जल परिक्षेपण माध्यम की तरह कार्य करता है। इस प्रकार के इमल्शन के उदाहरण हैं– दूध एवं वेनीशिंग क्रीम। दूध में, द्रव वसा जल में परिक्षिप्त होती है। दूसरे निकाय में, तेल परिक्षेपण माध्यम का कार्य करता है। इस प्रकार के सामान्य उदाहरण हैं– मक्खन एवं क्रीम।

तेल एवं जल के इमल्शन अस्थायी होते हैं और कभी-कभी रख देने पर दो परतों में अलग हो जाते हैं। इमल्शन के स्थायित्व के लिए सामान्यतया एक तीसरा घटक जिसे **पायसीकर्मक** कहते हैं, मिलाया जाता है। पायसीकर्मक, माध्यम एवं निलंबित कणों के मध्य एक अंतरापृष्ठीय फिल्म बनाता है। तेल/जल (o/w) इमल्शन के लिए प्रमुख पायसीकर्मक, प्रोटीन, गोंद, प्राकृतिक एवं संश्लेषित साबुन आदि हैं एवं जल/तेल (w/o) के लिए वसीय अम्लों के भारी धातुओं के लवण, लंबी शृंखला के एल्कोहॉल, काजल (Lamp Black) आदि हैं।

इमल्शन को परिक्षेपण माध्यम की किसी भी मात्रा से तनु किया जा सकता है। दूसरी ओर जब परिक्षिप्त द्रव को मिश्रित किया जाता है तो यह एक पृथक परत बना लेता है। इमल्शन में बिंदुक (droplets) बहुधा ऋणात्मक आवेशित होते हैं तथा वैद्युतअपघट्य के द्वारा अवक्षेपित किए जा सकते हैं। ये ब्राउनी गति तथा टिन्डल प्रभाव भी दर्शाते हैं। इमल्शनों को गर्म, ठंडा या अपकेंद्रण करके अवयवी द्रवों में तोड़ा जा सकता है।

## 5.6 हमारे चारों ओर कोलॉइड

दैनिक जीवन में हमारे संपर्क में आने वाले अधिकतर पदार्थ कोलॉइड होते हैं। हमारा भोजन, पहनने वाले वस्त्र, हमारे इस्तेमाल में आने वाला लकड़ी का फर्नीचर, हमारा घर, पढ़ने वाले समाचार पत्र मुख्यतः कोलॉइड से निर्मित होते हैं।

कुछ रोचक एवं उल्लेखनीय कोलॉइडों के उदाहरण निम्नलिखित हैं–

(i) ***आकाश का नीला रंग–*** हवा में जल के साथ निलंबित धूल के कण हमारी आँखों तक पहुँचने वाले प्रकाश को प्रकीर्णित करते हैं एवं हमें आकाश नीला दिखाई देता है।

(ii) ***कोहरा, धुंध एवं बरसात–*** जब हवा की बहुत बड़ी मात्रा जिसमें धूल के कण होते हैं, अपने ओसांक से नीचे ठंडी हो जाती है तो हवा की नमी इन कणों पर संघनित हो जाती है और बिंदुक (droplets) बना लेती है। ये बिंदुक कोलॉइडी प्रकृति के होने के कारण हवा में धुंध या कोहरे के रूप में तैरते रहते हैं। बादल हवा में निलंबित जल के बिंदुकों से बने ऐरोसॉल होते हैं। ऊपरी वायुमंडल में संघनन के कारण जल के कोलॉइडी बिंदुक और बड़े होते जाते हैं जब तक कि वे बरसात के रूप में नीचे न आ जाएँ। कभी-कभी दो विपरीत आवेशित बादलों के मिलने से भी बरसात होती है।





© NCERT not to be republished

विद्युतीकृत धूल को फेंककर या बादलों के विपरीत आवेश वाले सॉल को वायुयान की सहायता से स्प्रे करके कृत्रिम बरसात करवाना भी संभव है।

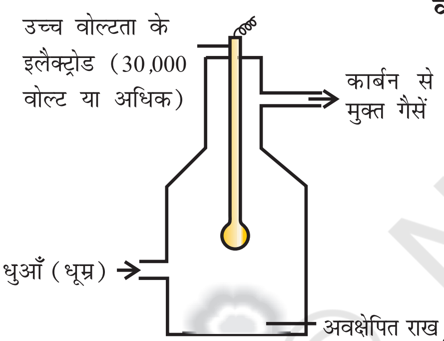
(iii) ***खाद्य सामग्री–*** दूध, मक्खन, हलवा, आईसक्रीम, फलों का रस आदि ये सभी किसी न किसी रूप में कोलॉइड होते हैं।

(iv) ***रुधिर–*** रुधिर ऐल्बूमिनॉइड पदार्थ का कोलॉइडी विलयन है। फिटकरी एवं फेरिक क्लोराइड के विलयन का रक्तस्राव को रोकने का कार्य रुधिर के स्कंदन से बनने वाला थक्के के कारण होता है जो खून को बहने से रोकता है।

(v) ***मृदाएं–*** ऊर्वरा मृदाएं कोलॉइडी प्रकृति की होती हैं जिनमें ह्यूमस, रक्षक कोलॉइड की तरह कार्य करता है। कोलॉइड प्रकृति के कारण मृदाएं नमी एवं पोषक पदार्थों को अधिशोषित करती हैं।

(vi) ***डेल्टा बनना–*** नदी का जल मृदा का कोलॉइडी विलयन बन जाता है। समुद्र के जल में बहुत सारे वैद्युतअपघट्य होते हैं। जब नदी का जल समुद्र के जल से मिलता है तो समुद्र के जल में उपस्थित विद्युतअपघट्य मिट्टी के कोलॉइडी विलयन को स्कंदित कर देता है जिससे यह जम जाती है तथा डेल्टा बन जाता है।

## कोलॉइडों के अनुप्रयोग




*चित्र 5.15– कॉट्रेल धूम्र अवक्षेपक*

कोलॉइड उद्योगों में व्यापक रूप से प्रयुक्त होते हैं। कुछ उदाहरण निम्नलिखित हैं–

(i) ***धूम्र का विद्युतीय अवक्षेपण–*** धूम्र, कार्बन, आर्सेनिक यौगिकों, धूल आदि ठोस कणों का वायु में कोलॉइडी विलयन है। चिमनी के बाहर आने से पहले धुएँ को इसके कणों के आवेश से विपरीत आवेश वाले इलैक्ट्रोडों के कक्ष में से गुजारा जाता है। कण इन प्लेटों के संपर्क में आने पर अपना आवेश खो देते हैं एवं अवक्षेपित हो जाते हैं। इस प्रकार कण कक्ष के फर्श पर बैठ जाते हैं। इस अवक्षेपक को कॉट्रेल अवक्षेपक कहा जाता है (चित्र 5.15)।

(ii) ***पेयजल का शुद्धिकरण–*** प्राकृतिक स्रोतों से प्राप्त जल में प्रायः अशुद्धियाँ निलंबित होती हैं। ऐसे जल से निलंबित अशुद्धियों को स्कंदित करने के लिए फिटकरी मिलाई जाती है जिससे जल पीने योग्य बन जाता है।

(iii) ***औषध–*** अधिकांश औषध कोलॉइडी प्रकृति की होती हैं। उदाहरणार्थ, आँख का लोशन *आर्जिरॉल* एक सिल्वर सॉल है। कोलॉइडी एन्टिमनी का उपयोग *कालाजार* के इलाज में होता है। कोलॉइडी गोल्ड का उपयोग अंतःपेशी इंजेक्शन में किया जाता है। दूधिया *मैग्नीशिया* जो कि एक इमल्शन है, का उपयोग पेट की गड़बड़ी दूर करने में किया जाता है। कोलॉइडी औषध अधिक प्रभावशाली होती हैं क्योंकि बड़े पृष्ठ क्षेत्र के कारण ये आसानी से स्वांगीकृत हो जाती हैं।

(iv) ***चर्मशोधन–*** पशुओं की खाल कोलॉइडी प्रकृति की होती है। जब खाल पर धनात्मक आवेशित कण होते हैं और इसे टेनिन में भिगोया जाता है, जिस पर ऋणात्मक आवेश वाले कोलॉइडी कण होते हैं, तो पारस्परिक स्कंदन होता है। इससे चर्म कठोर हो जाता है। इस प्रक्रम को चर्मशोधन कहते हैं। टेनिन के स्थान पर क्रोमियम लवणों का उपयोग भी किया जाता है।





© NCERT not to be republished

(v) ***साबुन एवं अपमार्जकों की शोधन क्रिया***– इसका वर्णन पहले ही खंड 5.4.3 में किया जा चुका है।

(vi) ***फोटोग्राफी प्लेटें एवं फिल्में***– जिलेटिन में प्रकाश संवेदी सिल्वर ब्रोमाइड के इमल्शन का ग्लास प्लेटों या सेलुलॉइड फिल्मों पर विलेपन कर फोटोग्राफी की प्लेटें या फिल्म बनायी जाती हैं।

(vii) ***रबर उद्योग***– लेटेक्स रबर के ऋणात्मक आवेशित कणों का कोलॉइडी विलयन है। रबर को लेटेक्स के स्कंदन से प्राप्त किया जाता है।

(viii) ***औद्योगिक उत्पाद***– पेंट, स्याही, संश्लेषित प्लास्टिक, रबर, ग्रैफाइट, चिकनाई (स्नेहक) (Lubricant), सीमेंट आदि सभी कोलॉइडी विलयन हैं।

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**5.7** आप हार्डी–शुल्से नियम में संशोधन के लिए क्या सुझाव दे सकते हैं?

**5.8** अवक्षेप का मात्रात्मक आकलन करने से पूर्व उसे जल से धोना आवश्यक क्यों है?

## सारांश

**अधिशोषण** वह परिघटना है जिसमें किसी ठोस अथवा द्रव का पृष्ठ किसी पदार्थ के अणुओं को आकर्षित कर धारण कर लेता है, जिसके परिणामस्वरूप पृष्ठ पर पदार्थ का सांद्रण स्थूल की तुलना में बढ़ जाता है। अधिशोषित पदार्थ को अधिशोष्य एवं जिस पदार्थ पर अधिशोषण होता है उसे अधिशोषक कहते हैं। भौतिक अधिशोषण में **अधिशोष्य** अधिशोषक से दुर्बल वान्डरवाल बलों द्वारा एवं रासायनिक अधिशोषण में प्रबल रासायनिक बंधों द्वारा बंधा रहता है। लगभग सभी ठोस गैसों को अधिशोषित करते हैं। किसी ठोस पर किसी गैस के अधिशोषण की सीमा गैस की प्रकृति, ठोस की प्रकृति, ठोस का पृष्ठ क्षेत्र, गैस का दाब एवं ताप पर निर्भर करती है। स्थिर ताप पर अधिशोषण का परिमाण ($x/m$) एवं गैस के दाब में संबंध को **अधिशोषण समतापी** कहते हैं।

**उत्प्रेरक** वह पदार्थ है जो अभिक्रिया में स्वयं बिना उपयोग हुए अभिक्रिया की गति को परिवर्तित कर देता है। उत्प्रेरक के उपयोग की परिघटना को **उत्प्रेरण** कहते हैं। **समांगी** उत्प्रेरण में उत्प्रेरक और अभिक्रियक एक ही प्रावस्था में और **विषमांगी** उत्प्रेरण में भिन्न प्रावस्था में रहते हैं।

**कोलॉइडी विलयन** वास्तविक विलयन एवं निलंबन के मध्य की स्थिति है। कोलॉइडी कणों का आकार 1 से 1000 nm तक होता है। एक कोलॉइडी निकाय में दो प्रावस्थाएं होती हैं- परिक्षिप्त प्रावस्था एवं परिक्षेपण माध्यम। कोलॉइडी निकायों को तीन प्रकार से वर्गीकृत किया जा सकता है जो कि निर्भर करते हैं– (i) परिक्षिप्त प्रावस्था एवं परिक्षेपण माध्यम की भौतिक अवस्थाओं पर; (ii) परिक्षिप्त प्रावस्था एवं परिक्षेपण माध्यम के बीच अन्योन्यक्रिया की प्रकृति पर और (iii) परिक्षिप्त प्रावस्था के कणों की प्रकृति पर। कोलॉइडी निकाय रोचक प्रकाशिक यांत्रिक एवं विद्युतीय गुण दर्शाते हैं। एक सॉल के कोलॉइडी कणों को उपयुक्त वैद्युतअपघट्य मिलाकर अविलेय अवक्षेप में बदलना **स्कंदन** कहलाता है। **इमल्शन** वे कोलॉइडी निकाय हैं जिनमें परिक्षिप्त प्रावस्था एवं परिक्षेपण माध्यम दोनों द्रव अवस्था में होते हैं। ये (i) **जल में तेल** एवं (ii) **तेल में जल** प्रकार के हो सकते हैं। इमल्शन बनाने का प्रक्रम **पायसीकरण** कहलाता है। किसी इमल्शन को स्थायी करने के लिए इसमें पायसीकारक मिलाया जाता है। साबुन एवं अपमार्जक अधिकांशतः उपयोग किए जाने वाले पायसीकारक हैं। कोलॉइड दैनिक जीवन एवं उद्योगों में कई प्रकार से उपयोग में लाए जाते हैं।



2022-23

# अभ्यास

**5.1** अधिशोषण एवं अवशोषण शब्दों (पदों) के तात्पर्य में विभेद कीजिए। प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए।

**5.2** भौतिक अधिशोषण एवं रासायनिक अधिशोषण में क्या अंतर है?

**5.3** कारण बताइए कि सूक्ष्म विभाजित पदार्थ अधिक प्रभावी अधिशोषक क्यों होता है?

**5.4** किसी ठोस पर गैस के अधिशोषण को प्रभावित करने वाले कारक कौन से हैं?

**5.5** अधिशोषण समतापी वक्र क्या है? फ्रॉयन्डलिक अधिशोषण समतापी वक्र का वर्णन कीजिए।

**5.6** अधिशोषक के सक्रियण से आप क्या समझते हैं? यह कैसे प्राप्त किया जाता है?

**5.7** विषमांगी उत्प्रेरण में अधिशोषण की क्या भूमिका है?

**5.8** अधिशोषण हमेशा ऊष्माक्षेपी क्यों होता है?

**5.9** कोलॉइडी विलयनों को परिक्षिप्त प्रावस्था एवं परिक्षेपण माध्यम की भौतिक अवस्थाओं के आधार पर कैसे वर्गीकृत किया जाता है?

**5.10** ठोसों द्वारा गैसों के अधिशोषण पर दाब एवं ताप के प्रभाव की विवेचना कीजिए।

**5.11** द्रवरागी एवं द्रवविरागी सॉल क्या होते हैं? प्रत्येक का एक-एक उदाहरण दीजिए। द्रवविरोधी सॉल आसानी से स्कंदित क्यों हो जाते हैं?

**5.12** बहुअणुक एवं वृहदाणुक कोलॉइड में क्या अंतर है? प्रत्येक का एक-एक उदाहरण दीजिए। सहचारी कोलॉइड इन दोनों प्रकार के कोलॉइडों से कैसे भिन्न हैं?

**5.13** एन्जाइम क्या होते हैं? एन्जाइम उत्प्रेरण की क्रिया विधि को संक्षेप में लिखिए।

**5.14** कोलॉइडों को निम्न आधार पर कैसे वर्गीकृत किया गया है?

(क) घटकों की भौतिक अवस्था (ख) परिक्षिप्त प्रावस्था की प्रकृति

(ग) परिक्षिप्त प्रावस्था एवं परिक्षेपण माध्यम के मध्य अन्योन्यक्रिया।

**5.15** निम्नलिखित परिस्थितियों में क्या प्रेक्षण होंगे?

(i) जब प्रकाश किरण पुंज कोलॉइडी सॉल में से गमन करता है।

(ii) जलयोजित फेरिक ऑक्साइड सॉल में NaCl वैद्युतअपघट्य मिलाया जाता है।

(iii) कोलॉइडी सॉल में से विद्युतधारा प्रवाहित की जाती है।

**5.16** इमल्शन क्या हैं? इनके विभिन्न प्रकार क्या हैं? प्रत्येक प्रकार का उदाहरण दीजिए।

**5.17** पायसीकर्मक पायस को स्थायित्व कैसे देते हैं? दो पायसीकर्मकों के नाम लिखिए।

**5.18** ''साबुन की क्रिया पायसीकरण एवं मिसेल बनने के कारण होती है,'' इस पर टिप्पणी कीजिए।

**5.19** विषमांगी उत्प्रेरण के चार उदाहरण दीजिए।

**5.20** उत्प्रेरक की सक्रियता एवं वरणक्षमता का क्या अर्थ है?

**5.21** ज़िओलाइटों द्वारा उत्प्रेरण के कुछ लक्षणों का वर्णन कीजिए।

**5.22** आकृति वरणात्मक उत्प्रेरण क्या है?

**5.23** निम्न पदों (शब्दों) को समझाइए

(i) वैद्युत कण संचलन, (ii) स्कंदन, (iii) अपोहन, (iv) टिन्डल प्रभाव,

**5.24** इमल्शनों (पायस) के चार उपयोग लिखिये।

**5.25** मिसेल क्या हैं? मिसेल निकाय का एक उदाहरण दीजिए।

**5.26** निम्न पदों को उचित उदाहरण सहित समझाइए।

(i) एल्कोसॉल, (ii) एरोसॉल, (iii) हाइड्रोसॉल,

**5.27** "कोलॉइड एक पदार्थ नहीं पदार्थ की एक अवस्था है" इस कथन, पर टिप्पणी कीजिए।



2022-23

© NCERT not to be republished

12087CH06

# एकक 6

# तत्वों के निष्कर्षण के सिद्धांत एवं प्रक्रम

## उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप –

- भारतीय पारंपरिक धातुकर्मीय प्रक्रमों के योगदान के महत्व को समझ सकेंगे;
- खनिजों, अयस्कों, सांद्रण, सज्जीकरण, निस्तापन, भर्जन, शोधन आदि पदों की व्याख्या कर सकेंगे;
- निष्कर्षण विधियों में प्रयुक्त ऑक्सीकरण व अपचयन के सिद्धांतों को समझ सकेंगे।
- Al, Cu, Zn, तथा Fe के निष्कर्षण में गिब्ज़ ऊर्जा तथा एन्ट्रॉपी जैसी ऊष्मागतिकी की धारणाओं को लागू कर सकेंगे;
- व्याख्या कर सकेंगे कि कुछ ऑक्साइडों जैसे $Cu_2O$ का अपचयन $Fe_2O_3$ की तुलना में अधिक आसानी से क्यों होता है?
- व्याख्या कर सकेंगे कि क्यों CO कुछ निश्चित तापों पर अच्छा अपचायक है जबकि कोक कुछ अन्य स्थितियों में ज़्यादा अच्छा है?
- व्याख्या कर सकेंगे कि अपचयन कार्यों के लिए कुछ विशिष्ट अपचायक ही काम में क्यों लिए जाते हैं?

*"उष्मागतिकी समझाती है कि किसी धातुऑक्साइड से धातु के निष्कर्षण में कुछ ही अपचायक एवं न्यूनतम विशिष्ट ताप क्यों उपयुक्त हैं?"*

सभ्यता का इतिहास पुरातन काल में धातुओं के उपयोग की कहानी से अनेक प्रकार से संबंधित हैं। प्रारंभिक मानव सभ्यताओं के विभिन्न युगों को उस युग में प्रयुक्त होने वाली धातुओं के नाम से जाना जाता है। धातुओं के निष्कर्षण की दक्षता ने अनेकों धातुएँ दीं जिनसे मानव समाज में अनेकों परिवर्तन हुए। इसने हथियार, औज़ार, आभूषण, बर्तन इत्यादि दिए जिससे सांस्कृतिक जीवन का संवर्धन हुआ। सोना, तांबा, चाँदी, सीसा, टिन, लोहा और पारा वह **सात धातुएँ** हैं, जिन्हें कभी-कभी प्राचीन धातुएँ भी कहा जाता है। यद्यपि, औद्योगिक क्राँति के बाद आधुनिक धातु विज्ञान की चरघातांकी वृद्धि हुई, परंतु यह ध्यान देने योग्य और रोचक है कि धातु विज्ञान की अनेकों अवधारणाओं की जड़ें औद्योगिक क्राँति के पहले की पुरातन पद्धतियों में हैं। सात हज़ार वर्षों से भी अधिक समय से भारत में धातु-कर्म में दक्षता की उच्च परंपरा रही है।

पुरातत्वीय खुदाई और साहित्य भारतीय धातु विज्ञान के इतिहास के दो प्रमुख स्रोत हैं। भारतीय उपमहाद्वीप में धातु की उपस्थित का प्रथम प्रमाण बलूचिस्तान के मेहरगढ़ से प्राप्त होता है जहाँ के ताँबें के मोती लगभग 6000 BCE पुराने माने गए हैं। यद्यपि यह समझा जाता है कि यह प्राकृत ताँबा है जिसे अयस्क से प्राप्त नहीं किया गया है। राजस्थान में खेतरी की पुरातन खदानों से लिए गए ताँबे के अयस्क के नमूनों तथा हरियाणा के मिताहल एवं राजस्थान, गुजरात, मध्यप्रदेश के आठ स्थलों में पाए गए हडप्पा के प्रतिनिधिक नमूनों से काटे गये धातु के नमूनों के स्पेक्ट्रोस्कोपी द्वारा अध्ययनों से सिद्ध होता है कि भारत में ताँबे के धातु-कर्म की क्रिया का ज्ञान भारतीय उपमहाद्वीप में कैल्कोलिथी सभ्यता के समय से था और भारतीय कैल्कोलिथी ताँबे की वस्तुएँ संभवतः देश में ही बनती थीं। वस्तुएँ बनाने के लिए धातु का निष्कर्षण

© NCERT not to be republished

आरावली पहाड़ियों की खदानों से प्राप्त कैल्कोपाइराइट अयस्क से किया जाता था। भारत के पुरातात्वीय सर्वेक्षण ने पिछली शताब्दी में ताम्र-पत्रों के अभिलेखों और शिलालेखों से पुरातात्विक जानकारी संकलित करके प्रकाशित की है। राजकीय अभिलेख ताम्र-पत्रों (Copper plates) पर खोदे जाते थे। सबसे पुराने अभिलेख में मौर्यों द्वारा अकाल के समय में दी गई सहायता का रिकॉर्ड है। इस पर अशोक के समय से पहले के भारत के बहुत कम अभिलेखों में से एक ब्राह्मी अभिलेख है।

हडप्पा के लोग सोना, चाँदी और इनकी मिश्र धातु इलेक्ट्रम का भी उपयोग करते थे। चीनी मिट्टी और काँसे के पात्रों में रखे विभिन्न प्रकार के आभूषण जैसे कि लटकन, चूड़ियाँ, माला, अंगूठियाँ इत्यादि प्राप्त हुए हैं। सिंधु घाटी सभ्यता के स्थलों जैसे मोहनजोदाड़ो (3000 BCE) से बहुत पुराने सोने और चाँदी के आभूषण प्राप्त हुए हैं। यह राष्ट्रीय संग्रहालय, नयी-दिल्ली में प्रदर्शित किए गए हैं। भारत की विशिष्टता है कि यहाँ कर्नाटक के मस्की क्षेत्र में विश्व की सबसे गहरी सोने की पुरातन खदानें हैं जो कार्बन कालनिर्धारण के अनुसार एक सहस्त्राब्दि BCE की हैं।

ऋगवेद के श्लोकों से भारत में जलोद स्वर्ण के निक्षेपणों (deposits) का अप्रत्यक्ष संकेत मिलता है। पुरातन काल में सिंधु नदी स्वर्ण का महत्वपूर्ण स्रोत थी। यह रोचक है कि आधुनिक समय में भी सिंधु नदी में जलोद स्वर्ण की उपलब्धता ज्ञात हुई है। यह सूचना है कि मानसरोवर और थोक्यालुंग क्षेत्र में अब भी बड़ी स्वर्ण खदानें हैं। पाली भाषा में लिखी पुस्तक अंगुत्तरा निकाय में जलोद स्वर्ण धूलि अथवा कण प्राप्त करने की प्रक्रिया का वर्णन किया गया है। यद्यपि वेदों में सोने के शुद्धिकरण के प्रमाण प्राप्त होते हैं तथापि यह कौटिल्य का अर्थशास्त्र है, जिसकी रचना तीसरी या चौथी सदी BCE में मौर्यकाल में की गई थी, जिसमें खान और खनिजों के एक बड़े अध्याय में तत्कालीन प्रचलित रासायनिक व्यापार के अनेकों आंकड़े हैं जिनमें सोना, चाँदी, ताँबा, सीसा, टिन और लोहे के अयस्क सम्मिलित हैं। कौटिल्य ने रसविधा नामक सोने के विलयन का वर्णन किया है जो प्राकृतिक रूप में पाया जाता है। कालीदास ने भी ऐसे विलयनों का उल्लेख किया है। यह आश्चर्यजनक है कि लोग ऐसे विलयनों को पहचानते कैसे थे।

प्राकृत स्वर्ण के रंग उसमें उपस्थित अशुद्धियों की प्रकृति और मात्रा पर निर्भर करते हैं और अलग-अलग होते हैं। हो सकता है कि प्राकृत सोने के अलग-अलग रंग सोने के शुद्धिकरण के विकास के लिए प्रेरक-बल रहे हों।

गंगा की घाटी के मध्य भाग और विन्ध्य पहाड़ियों पर हाल में की गई खुदाई से ज्ञात होता है कि वहाँ सम्भवतः बहुत पहले 1800 BCE में लोहे का उत्पादन किया जाता था। उत्तर प्रदेश के पुरातत्व विभाग द्वारा हाल ही में की गई खुदाई में, लोहा प्राप्त करने की भट्टी, शिल्प, धमनी (ट्वीयर) और धातुमल की परतें प्राप्त हुई हैं। रेडियो कार्बन काल निर्धारण के अनुसार यह 1800 से 1000 BCE के काल की हैं। खुदाई के परिणाम संकेत देते हैं कि पूर्वी विन्ध्य में लोहे के प्रगलन और लोहे से शिल्प बनाने की अच्छी जानकारी थी और गंगा के मैदानी भाग के केंद्रीय भाग में इसका उपयोग कम से कम दूसरी सहस्त्राब्दी BCE के प्रारम्भ से ही किया जाता था। लोहे के शिल्प के प्रकार और मात्रा तथा उच्च तकनीक से प्रतीत होता है कि लोहा उद्योग इससे भी पहले प्रारम्भ हो गया होगा। देश के अन्य भागों से भी लोहा बहुत पहले से उपयोग किए जाने के प्रमाण मिलते हैं तथा सिद्ध होता है कि भारत वास्तव में लोहे के उद्योग के विकास का स्वाधीन केन्द्र था।





© NCERT not to be republished

लोहे का प्रगलन और उपयोग दक्षिण भारत के महापाषाणी (मेगालिथिक) सभ्यता में विशेषकर स्थापित था। ऐसा प्रतीत होता है कि भारत में पिटवां लोहे का फोर्जन एक सहस्त्राब्दी CE में चरमोत्कर्ष पर था। ग्रीक विवरण के अनुसार भारत में स्टील का उत्पादन क्रूसिबल प्रक्रम द्वारा किया जाता था। इस प्रक्रम में लोहा, चारकोल तथा काँच का मिश्रण एक क्रूसिबल में तब तक गरम किया जाता था जब तक लोहा पिघलकर कार्बन अवशोषित कर लेता था। भारत उन्नत किस्म का स्टील उत्पादित करने वाला प्रमुख प्रवर्तक था। भारतीय स्टील को '*वाँडर मैटीरियल ऑफ़ द ओरियंट*' यानी 'पूर्व की अद्‌भुत वस्तु' कहा जाता था। एक रोमन इतिहासकार, क्युनट्स कॉर्टियस ने लिखा है कि तक्षशिला में पोरस ने (326 BCE) सिकन्दर को जो उपहार दिए थे उनमें से एक ढ़ाई किलो वूट्ज़ स्टील था। मूलतः वूट्ज़ स्टील में लोहे के साथ अधिक अनुपात में कार्बन (1.0-1.9%) मिला होता है। कर्नाटक और आंध्र प्रदेश की भाषा में स्टील को *उक्कू* कहा जाता है। वूट्ज़ इसी से बना अंग्रेज़ी शब्द है। साहित्यिक अभिलेखों के अनुसार भारतीय वूट्ज़ स्टील को भारतीय महाद्वीप से यूरोप, चीन और अरब देशों में निर्यात किया जाता था। इसे मध्यपूर्व में उच्च कोटि का माना गया जहाँ इसे डैमास्करस स्टील कहा जाता था। माइकेल फैराडे ने लोहे में उच्च धातुओं सहित कई धातुएँ मिला कर इसे बनाने का प्रयत्न किया परंतु सफलता नहीं मिली।

जब लोहे को ठोस अवस्था में चारकोल मिला कर अपचित किया जाता है तो सरंध्र लोहा प्राप्त होता है। इस पदार्थ से कोई भी उपयोगी वस्तु उष्ण फोर्जन द्वारा रंध्रता हटा कर ही बनाई जा सकती है। फोर्जन से प्राप्त लोहे को पिटवां लोहा कहते हैं। पुरातन भारत में उत्पादित ऐसे लोहे का एक उदाहरण विश्वविख्यात लौह स्तम्भ है। यह दिल्ली में वर्तमान स्थिति में पाँचवी शताब्दी में स्थापित किया गया था। इस पर अंकित संस्कृत लेख से पता चलता है कि यह गुप्त काल में यहाँ पर कहीं और से लाया गया था। स्तम्भ के पिटवाँ लोहे में लोहे के अतिरिक्त अन्य उपस्थित संघटकों का औसत (भार %) है – 0.15% C, 0.05% Si, 0.05% Mn, 0.25% P, 0.005% Ni, 0.03% Cu तथा 0.02% N। इसकी सबसे महत्वपूर्ण बात यह है कि यह लगभग 1,600 वर्षों से वातावरण को झेल रहा है परन्तु इसमें अभी तक क्षरण का कोई चिह्न नहीं है।

मेघालय की खासी पहाड़ियों से प्राप्त लोहे के धातु–मल में उपस्थित चारकोल के रेडियो कार्बन तिथि निर्धारण से पता चलता है कि धातु मल की परत 353 BCE से 128 CE के बीच की है उत्तर-पूर्व भारत में किए गए अध्ययनों से संकेत मिलता है कि खासी पहाड़ियों का क्षेत्र लौह प्रगलन और उत्पादन का सबसे पुराना क्षेत्र है। लौह अयस्क के पूर्व में किए गए उत्खनन और उत्पादन के अवशेष खासी पहाड़ियों के परिदृष्य में अब भी देखने को मिलते हैं। ब्रिटिश प्रकृति–वैज्ञानिक जिन्होंने उन्नीसवीं सदी में मेघालय का भ्रमण किया था, खासी–पहाड़ियों के ऊपरी भाग में हो रहे लोहे के उद्योग का वर्णन किया है।

राजस्थान में जावर की खदानों से छठी या पाँचवी BCE से ज़िंक उत्पादन होने के पुरातात्विक प्रमाण हैं। भारत वह पहला देश था जहाँ ज़िंक के आसवन में दक्षता प्राप्त थी। ज़िंक का क्वथनांक कम होने के कारण यह अयस्क के प्रगलन के साथ ही वाष्पीकृत हो जाता है। शुद्ध ज़िंक को अधोमुखी आसवन की जटिल तकनीक द्वारा प्राप्त किया जा सकता था जिसमें वाष्प को निचले पात्र में संघनित किया जाता था। यही तकनीक पारे के लिए भी प्रयुक्त की जाती थी। इसका वर्णन चौदहवीं शताब्दी के संस्कृत साहित्य में मिलता है।

भारतीयों को पारे के विषय में ज्ञान प्राप्त था वह इसका उपयोग औषधीय उद्देश्य के लिए करते थे। खनन और धातुकर्मिकी का विकास ब्रिटिश उपनिवेश के युग में कम होता गया। उन्नीसवीं शताब्दी तक किसी समय फल–फूल रही राजस्थान की खदानों का अधिकतर



2022-23

परित्याग हो चुका था और खदानें लगभग विलुप्त हो गईं। जब 1947 में भारत स्वतंत्र हुआ तो विज्ञान का यूरोपीय साहित्य धीरे-धीरे देश में प्रवेश कर चुका था। इस प्रकार से स्वतंत्रता के पश्चात भारत सरकार ने देश निर्माण का कार्य विज्ञान और तकनीकी के विभिन्न संस्थान स्थापित करके प्रारम्भ किया। आगे के अध्यायों में हम तत्वों को प्राप्त करने की आधुनिक विधियों के बारे में जानेंगे।

## 6.1 धातुओं की उपलब्धता

भूपर्पटी में कुछ तत्व; जैसे– कार्बन, सल्फर, सोना तथा उत्कृष्ट गैसें मुक्त अवस्था में पाई जाती हैं जबकि अन्य तत्व संयुक्त अवस्था में मिलते हैं। भूपर्पटी में तत्वों की बाहुल्यता भिन्न-भिन्न होती है। धातुओं में ऐलुमिनियम की बाहुल्यता अधिकतम है। यह भूपर्पटी में सर्वाधिक पाया जाने वाला तीसरा तत्व है (लगभग 8.3% भार में)। यह अभ्रक तथा मृत्तिका सहित अनेक आग्नेय खनिजों का प्रमुख घटक है। बहुत से रत्न प्रस्तर, $Al_2O_3$ के अशुद्ध रूप हैं उदाहरणार्थ रूबी और नीलम में क्रमश: Cr तथा Co की अशुद्धि होती है। भूपर्पटी में सबसे अधिक पाई जाने वाली दूसरी धातु लोहा (आयरन) है। यह विभिन्न प्रकार के यौगिक बनाता है एवं इनके विभिन्न उपयोग इसे एक बहुत महत्वपूर्ण तत्व बनाते हैं। यह जैविक तंत्रों में भी आवश्यक तत्वों में से एक है। किसी धातु विशेष को प्राप्त करने के लिए हम ऐसे खनिजों के बारे में सोचते हैं जो भूपर्पटी में प्राकृतिक रूप से पाए जाने वाले रासायनिक पदार्थों के खनन द्वारा प्राप्त किए जा सकते हैं। बहुत से **खनिजों** में से, जिनमें धातु पाई जाती है, केवल कुछ ही धातु प्राप्त करने के स्रोत के रूप में प्रयुक्त होते हैं। ऐसे खनिजों को **अयस्क** कहते हैं।

ऐलुमिनियम आयरन, कॉपर तथा ज़िंक के मुख्य अयस्क सारणी 6.1 में दिए गए हैं।

**सारणी 6.1 कुछ महत्वपूर्ण धातुओं के मुख्य अयस्क**

| धातु | अयस्क | संघटन |
|---|---|---|
| ऐलुमिनियम | बॉक्साइट | $AlO_x(OH)_{3-2x}$ (जहाँ $0 < x < 1$) |
| | केयोलिनाइट (क्ले के रूप में) | $[Al_2(OH)_4Si_2O_5]$ |
| आयरन | हेमेटाइट | $Fe_2O_3$ |
| | मैग्नेटाइट | $Fe_3O_4$ |
| | सिडेराइट | $FeCO_3$ |
| | आयरन पाइराइट | $FeS_2$ |
| कॉपर | कॉपर पाइराइट | $CuFeS_2$ |
| | मेलाकाइट | $CuCO_3.Cu(OH)_2$ |
| | क्यूप्राइट | $Cu_2O$ |
| | कॉपर ग्लान्स | $Cu_2S$ |
| ज़िंक | ज़िंक ब्लेंड या स्फेलेराइट | ZnS |
| | कैलामाइन | $ZnCO_3$ |
| | जिंकाइट | ZnO |

एक विशेष तत्व विविध यौगिकों के रूप में मिल सकता है। तत्व का इसके यौगिक से पृथक्करण का प्रक्रम इस प्रकार का होना चाहिए कि यह रासायनिक रूप से संभव हो तथा आर्थिक रूप से लाभदायक हो।

ऐलुमिनियम के निष्कर्षण के लिए, बॉक्साइट का चयन किया जाता है। लोहे के लिए, प्राय: आयरन ऑक्साइड अयस्क लिए जाते हैं, जो कि प्रचुरता से उपलब्ध हों तथा प्रदूषित गैसें न बनाते हों (जैसे कि आयरन पाइरॉइट द्वारा $SO_2$ बनती है)। कॉपर तथा ज़िंक के लिए,



© NCERT not to be republished

सारणी 6.1 में से अयस्कों की उपलब्धता तथा दूसरे संगत कारकों के आधार पर कोई भी अयस्क उपयोग में लिया जा सकता है।

अयस्कों से धातु पृथक्करण में प्रयुक्त होने वाली संपूर्ण वैज्ञानिक व प्रौद्योगिक प्रक्रिया **धातुकर्म** कहलाती है। किसी तत्व के संयुक्त अवस्था से निष्कर्षण तथा पृथक्करण में रसायन के कई सिद्धांत निहित होते हैं। फिर भी धातुओं के सभी निष्कर्षण प्रक्रमों के कुछ सामान्य सिद्धांत समान हैं।

मुश्किल से ही किसी अयस्क में केवल एक ही अभीष्ट पदार्थ होता है। यह सामान्यतया मृदा तथा अवांछित पदार्थों द्वारा संदूषित होता है, जिन्हें **अपअयस्क** (गैंग) कहा जाता है। अयस्कों से धातु के पृथक्करण तथा निष्कर्षण के लिए मुख्यत: निम्नलिखित पद हैं–

- अयस्क का सांद्रण
- सांद्रित अयस्क से तत्व का पृथक्करण तथा
- धातु का शुद्धीकरण

इस एकक में हम पहले प्रभावी अयस्क सांद्रण के लिए विभिन्न धातुकर्म प्रक्रियाओं के सिद्धांतों की विवेचना करेंगे। इन सिद्धांतों में सांद्रित अयस्क के धातु में प्रभावी अपचयन में निहित उष्मागतिकीय तथा विद्युत रासायनिक पक्ष निहित होंगे।

## 6.2 अयस्कों का सांद्रण

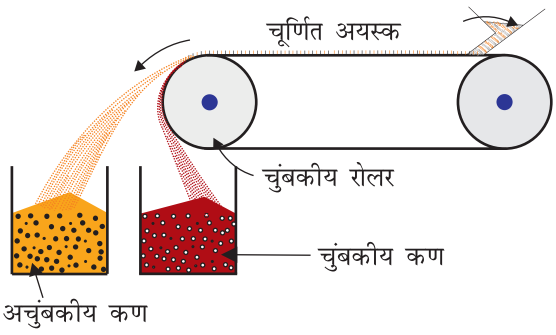
अवांछित पदार्थों; जैसे– रेत, क्ले आदि का अयस्कों से निष्कासन का प्रक्रम **अयस्क सांद्रण**, **प्रसाधन** अथवा **सज्जीकरण कहलाता** है। सांद्रण की क्रिया करने से पहले अयस्कों को श्रेणीकृत किया जाता है और उचित आकार में तोड़ा जाता हैं। इसमें कई पद सम्मिलित होते हैं और इन पदों का चयन उपस्थित धातु के यौगिक एवं अपअयस्क (गैंग) के भौतिक गुणों में अंतर पर निर्भर करता है। धातु का प्रकार, उपलब्ध सुविधाओं तथा पर्यावरणीय कारकों का भी ध्यान रखा जाता है। कुछ महत्वपूर्ण प्रक्रियाएं आगे वर्णित की गई हैं।

### 6.2.1 द्रवीय धावन

यह विधि अयस्क तथा गैंग कणों के आपेक्षिक घनत्वों के अंतर पर निर्भर करती है। अत: यह **गुरुत्वीय पृथक्करण** का एक प्रकार है। इसी प्रकार के एक प्रक्रम में चूर्णित अयस्क को ऊपर की ओर बहती हुई जल की तेज़ धारा से धोया जाता है जिसके कारण हलके गैंग के कण जल के साथ बहकर निकल जाते हैं तथा भारी अयस्क के कण शेष रह जाते हैं।

### 6.2.2 चुंबकीय पृथक्करण

यह विधि अयस्क के घटकों में चुंबकीय गुणों की भिन्नता पर आधारित है। यदि अयस्क या गैंग में से कोई भी एक चुंबकीय क्षेत्र की ओर आकर्षित हो सकता है तब इस प्रकार से पृथक्करण किया जाता है उदाहरण के लिए लौह अयस्क चुंबक की ओर आकर्षित होते हैं अत: इनमें से चुंबक की ओर आकर्षित न होने वाली अशुद्धियों को चुंबकीय पृथक्करण द्वारा अलग किया जा सकता है। चूर्णित अयस्क को एक घूमते हुए पट्टे पर डाला जाता है जो चुंबकीय रोलर पर लगा होता है। चुंबकीय पदार्थ पट्टे की ओर आकर्षित रहते हैं और इसके पास गिरते हैं (चित्र 6.1)।




*चित्र 6.1– चुंबकीय पृथक्करण (आरेखीय)*

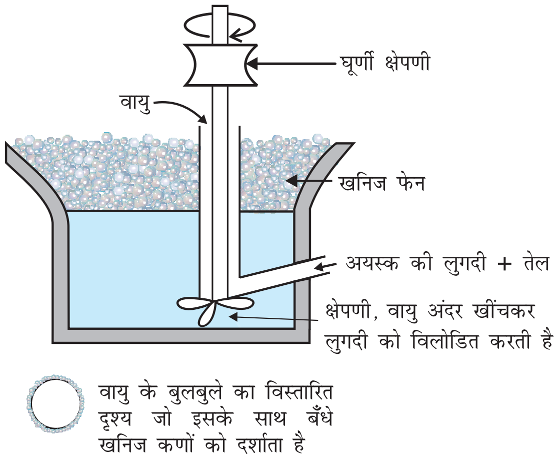




© NCERT not to be republished

## 6.2.3 फेन प्लवन विधि

यह विधि सल्फाइड अयस्कों को गैंग से मुक्त करने के लिए प्रयुक्त होती है। इस विधि में चूर्णित अयस्क का पानी के साथ निलंबन बना लिया जाता है। इसमें **संग्राही** तथा **फेन-स्थायीकारी** मिला देते हैं। संग्राही (जैसे चीड़ का तेल, वसा अम्ल, जैंथेट इत्यादि) अयस्क कणों की अक्लेदनीयता (non-wettability) को बढ़ा देते हैं तथा फेन-स्थायीकारी (जैसे क्रिसॉल, ऐनीलिन) फेन को स्थायित्व प्रदान करते हैं।




*चित्र 6.2– फेन प्लवन विधि (आरेखीय)*

अयस्क के कण तेल से, जबकि गैंग के कण जल से भीग जाते हैं। घूर्णित क्षेपणी मिश्रण को **विलोडित** करती है एवं इसमें वायु प्रवाहित करती है। परिणामस्वरूप फेन बनता है जिसमें अयस्क के कण एकत्र हो जाते हैं। फेन हल्का होता है जिसे मथकर निकाल लिया जाता है। इसे अयस्क के कणों को अलग करने के लिए सुखा लिया जाता है।

कभी-कभी तेल तथा जल के अनुपात को संयोजित करके अथवा अवनमकों का उपयोग करके दो सल्फाइड अयस्कों को पृथक करना संभव होता है। उदाहरणस्वरूप, किसी अयस्क में उपस्थित ज़िंक सल्फाइड तथा लेड सल्फाइड को पृथक करने के लिए सोडियम साइनाइड (NaCN) का उपयोग किया जाता है, जो अवनमक का कार्य करता है। यह चयनित रूप से ZnS को फेन में आने से रोकता है परंतु PbS को फेन में आने देता है।

### कपड़े धोने वाली महिला का नवाचार

यदि वैज्ञानिक दृष्टिकोण हो तथा प्रेक्षणों के प्रति सजगता हो तो कोई भी चमत्कार कर सकता है। एक कपड़े धोने वाली महिला का भी खोजी मस्तिष्क था। उसने एक खनिक के कपड़े धोते हुए यह पाया कि रेत तथा अन्य ऐसी ही गंदगी, धोने के टब के पेंदे में गिर जाती है परंतु विशेष बात यह थी कि कॉपरयुक्त यौगिक जो खदानों से कपड़ों में पहुँचते थे, साबुन के झागों में जकड़कर ऊपरी सतह पर आ जाते थे। उसके ग्राहकों में एक रसायनज्ञ श्रीमती केरी ऐवरसन थीं। कपड़े धोने वाली महिला ने अपना अनुभव श्रीमती ऐवरसन को बताया। श्रीमती ऐवरसन ने सोचा कि यह विचार कॉपर यौगिकों को चट्टानी तथा जमीनी पदार्थों से पृथक करने में व्यापक स्तर पर प्रयुक्त किया जा सकता है। इस प्रकार एक आविष्कार का प्रादुर्भाव हुआ। उस समय तक केवल वही अयस्क कॉपर के निष्कर्षण के लिए उपयोग किए जाते थे जिनमें धातु की मात्रा अधिक होती थी। **झाग प्लवन विधि** के आविष्कार ने निम्न श्रेणी के अयस्कों से भी कॉपर निष्कर्षण को लाभदायक बना दिया। कॉपर (ताँबा) का विश्व में उत्पादन बढ़ा और धातु सस्ती हो गई।

## 6.2.4 निक्षालन

यदि अयस्क किसी उपयुक्त विलायक में विलेय हो तो प्राय: निक्षालन का उपयोग करते हैं। निम्नलिखित उदाहरण इस क्रियाविधि को स्पष्ट करते हैं।

**(क) बॉक्साइट से ऐलुमिना का निक्षालन**

ऐलुमिनियम के मुख्य अयस्क बॉक्साइट में अधिकांशत: $SiO_2$, आयरन ऑक्साइड तथा टाइटेनियम ऑक्साइड ($TiO_2$) की अशुद्धियाँ होती हैं। 473–523 K ताप तथा 35–36 bar दाब पर सांद्रण के लिए चूर्णित अयस्क को सांद्र सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन के साथ गरम किया जाता है। इस प्रकार $Al_2O_3$ सोडियम ऐलुमिनेट के रूप में निष्कर्षित हो जाता है एवं $SiO_2$, की अशुद्धि भी सोडियम सिलीकेट के रूप में घुल जाती है तथा अन्य अशुद्धियाँ शेष रह जाती हैं।

$$Al_2O_3(s) + 2NaOH(aq) + 3H_2O(l) \rightarrow 2Na[Al(OH)_4](aq) \qquad (6.1)$$



2022-23

विलयन में कार्बन डाइऑक्साइड गैस प्रवाहित कर ऐलुमिनेट को उदासीन कर लिया जाता है एवं जलयोजित $Al_2O_3$ अवक्षेपित हो जाता है। इस अवस्था में विलयन में ताज़ा बना जलयोजित $Al_2O_3$ का नमूना मिलाया जाता है। इसे बीजारोपण कहते हैं। यह अवक्षेपण को प्रेरित करता है।

$$2Na[Al(OH)_4](aq) + 2CO_2(g) \rightarrow Al_2O_3.xH_2O(s) + 2NaHCO_3\,(aq) \quad (6.2)$$

सोडियम सिलिकेट विलयन में शेष रह जाता है तथा जलयोजित ऐलुमिना को छानकर, सुखाकर तथा गरम करके पुनः शुद्ध $Al_2O_3$ प्राप्त कर लिया जाता है।

$$Al_2O_3.xH_2O(s) \xrightarrow{1470\ K} Al_2O_3(s) + xH_2O(g) \quad (6.3)$$

### (ख) अन्य उदाहरण

चाँदी तथा सोने के धातुकर्म में धातुओं का निक्षालन वायु की ($O_2$ के लिए) उपस्थिति में सोडियम साइनाइड अथवा पोटैशियम साइनाइड के तनु विलयन द्वारा किया जाता है जिसमें से धातु बाद में प्रतिस्थापन अभिक्रिया द्वारा प्राप्त कर ली जाती है।

$$4M(s) + 8CN^-(aq) + 2H_2O(aq) + O_2(g) \rightarrow 4[M(CN)_2]^-(aq) + 4OH^-(aq)$$
(M= Ag अथवा Au) (6.4)

$$2[M(CN)_2]^-(aq) + Zn(s) \rightarrow [Zn(CN)_4]^{2-}(aq) + 2M(s) \quad (6.5)$$

**पाठ्यनिहित प्रश्न**

**6.1** सारणी 6.1 में दर्शाए गए अयस्कों में से कौन से चुंबकीय पृथक्करण विधि द्वारा सांद्रित किए जा सकते हैं?

**6.2** ऐलुमिनियम के निष्कर्षण में निक्षालन का क्या महत्व है?

## 6.3 सांद्रित अयस्कों से अशोधित धातुओं का निष्कर्षण

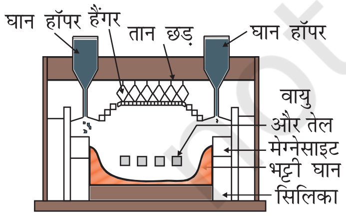
धातु निष्कर्षण के लिए सांद्रित अयस्कों को ऐसे प्रारूपों में परिवर्तित करना आवश्यक होता है जो कि अपचयन के लिए उपयुक्त हों। सामान्यतः सल्फाइड अयस्कों को अपचयन से पहले ऑक्साइड में परिवर्तित करते हैं। ऑक्साइड आसानी से अपचित होते हैं अतः सांद्रित अयस्क से धातुओं का पृथक्करण दो मुख्य पदों में होता है।

(क) ऑक्साइड में परिवर्तन तथा

(ख) ऑक्साइड का धातु में अपचयन

### (क) ऑक्साइड में परिवर्तन

***(i) निस्तापन***– निस्तापन में गरम करने की आवश्यकता होती है जिससे वाष्पशील पदार्थ निष्कासित हो जाते हैं तथा धातु ऑक्साइड शेष रह जाता है।




*चित्र 6.3– आधुनिक परावर्तनी भट्टी का अनुभाग*

$$Fe_2O_3.xH_2O(s) \xrightarrow{\Delta} Fe_2O_3\,(s) + xH_2O(g) \quad (6.6)$$

$$ZnCO_3\,(s) \xrightarrow{\Delta} ZnO(s) + CO_2(g) \quad (6.7)$$

$$CaCO_3.MgCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + MgO(s) + 2CO_2(g) \quad (6.8)$$

***(ii) भर्जन***– भर्जन में अयस्क (ore) को वायु की नियमित आपूर्ति के साथ धातु के गलनांक से नीचे के तापमान पर एक भट्टी में गरम किया जाता है। सल्फाइड अयस्क के भर्जन की कुछ अभिक्रियाएँ इस प्रकार हैं –



2022-23

© NCERT not to be republished

$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2 \quad (6.9)$$

$$2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2 \quad (6.10)$$

$$2Cu_2S + 3O_2 \rightarrow 2Cu_2O + 2SO_2 \quad (6.11)$$

कॉपर के सल्फाइड अयस्कों को परावर्तनी भट्टी (चित्र 6.3) में गरम करते हैं। यदि अयस्क में लोहा हो तो गरम करने से पहले इसमें सिलिका मिलाते हैं। आयरन ऑक्साइड आयरन सिलिकेट बनाकर धातु मल* के रूप में, तथा ताँबा **कॉपर मेट** के रूप में प्राप्त होता है जिसमें $Cu_2S$ तथा FeS होता है।

$$FeO + SiO_2 \rightarrow \underset{\text{धातुमल}}{FeSiO_3} \quad (6.12)$$

उत्पन्न हुई $SO_2$, गैस $H_2SO_4$ के उत्पादन के लिए प्रयुक्त की जाती है।

**(ख) ऑक्साइड का धातु में अपचयन**

धातु ऑक्साइड के अपचयन में प्रायः इसे किसी अपचायक जैसे C या CO अथवा अन्य धातु के साथ गरम किया जाता है। अपचायक (जैसे कार्बन) धातु ऑक्साइड की ऑक्सीजन के साथ संयोग करते हैं।

$$M_xO_y + yC \rightarrow xM + yCO \quad (6.13)$$

कुछ धातु ऑक्साइड आसानी से अपचित होते हैं। जबकि दूसरों को अपचित करना कठिन होता है। (अपचयन का अर्थ धातु आयन द्वारा इलेक्ट्रॉन प्राप्ति होता है)। किसी भी स्थिति में, इन्हें गरम करने की आवश्यकता होती है। उष्मागतिकी की कुछ मूल धारणाएं हमें धातुकर्मीय परिवर्तनों के सिद्धांत को समझने में सहायता करती हैं। गिब्ज़ ऊर्जा सबसे अधिक सार्थक पद है। तापीय अपचयन में आवश्यक तापक्रम परिवर्तन को समझने, तथा इस प्रागुक्ति के लिए, कि कौन सा तत्व दिए गए धातु ऑक्साइड ($M_xO_y$) के अपचयन के लिए अपचायी कर्मक के रूप में उपयुक्त होगा, गिब्ज़ ऊर्जा से समझा जाता है। तापीय अपचयन की संभाव्यता का मानक यह है कि दिए गए ताप पर गिब्ज़ ऊर्जा का मान ऋणात्मक हो।

## 6.4 धातुकर्मिकी के उष्मागतिकी सिद्धांत

किसी प्रक्रम के लिए किसी विशिष्ट तापक्रम पर गिब्ज़ ऊर्जा में परिवर्तन, $\Delta G$, को निम्नलिखित समीकरण द्वारा बताया जाता है।

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.14)$$

जहाँ किसी प्रक्रम के लिए $\Delta H$ एन्थैल्पी में परिवर्तन तथा $\Delta S$ एन्ट्रॉपी में परिवर्तन है।

जब समीकरण 6.14 में $\Delta G$ का मान ऋणात्मक होगा, केवल तभी अभिक्रिया अग्रसर होगी। $\Delta G$ निम्नलिखित परिस्थितियों में ऋणात्मक हो सकता है।

1. यदि $\Delta S$ धनात्मक हो तो तापक्रम, $T$ बढ़ाने से $T\Delta S$ का मान इस प्रकार से बढ़ जाएगा कि $\Delta H < T\Delta S$ हो जाए ऐसी स्थिति में ताप बढ़ाने से $\Delta G$ ऋणात्मक हो जाएगा।

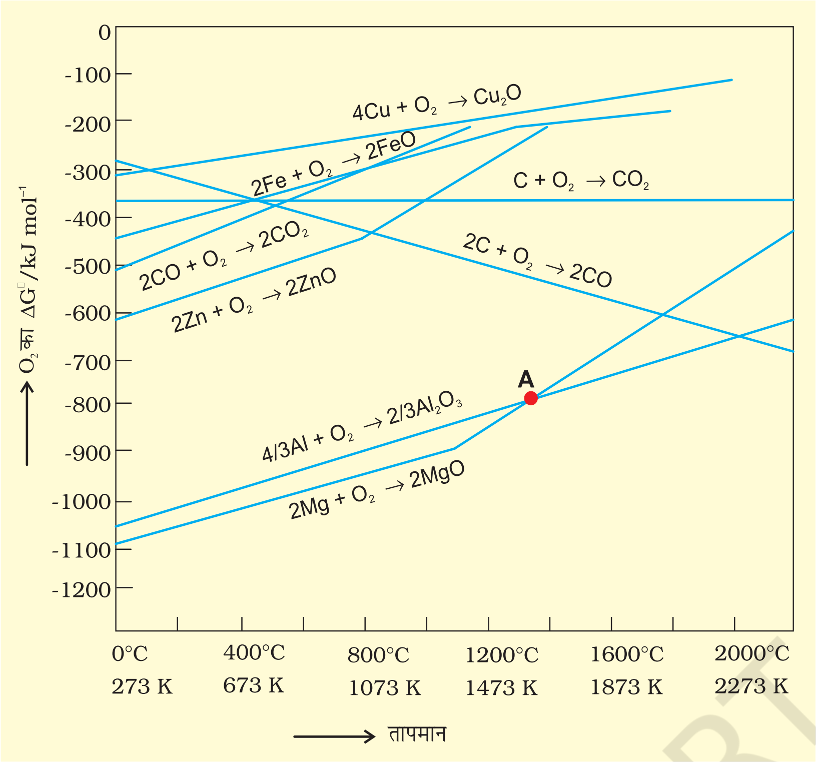
2. यदि दो अभिक्रियाओं के युग्मन के परिणामस्वरूप समग्र अभिक्रिया में $\Delta G$ का मान ऋणात्मक हो जाए तो अंतिम अभिक्रिया संभव हो जाती है। ऑक्साइडों के विरचन के लिए

* *धातु कर्मिकी में 'फ्लक्स' (गालक) मिलाते हैं जो 'गैंग' (अपअयस्क) के साथ मिलकर 'धातुमल' बनता है। अयस्कों से गैंग की अपेक्षा धातुमल अधिक आसानी से पृथक हो सकता है। इस प्रकार गैंग (अपअयस्क) का पृथक्करण आसान हो जाता है।*



2022-23

© NCERT not to be republished




*चित्र 6.4– कुछ ऑक्साइडों के विरचन में गिब्ज़ ऊर्जा $\Delta G^\ominus$ तथा T के मध्य वक्र (आरेखीय एलिंघम आलेख)*

इस प्रकार के युग्मन को गिब्ज़ ऊर्जा ($\Delta G^\ominus$) तथा T के मध्य खींचे गए वक्रों से आसानी से समझा जा सकता है (चित्र 6.4)। यह वक्र उन ऊर्जा परिवर्तनों के लिए खींचे जाते हैं जो एक मोल ऑक्सीजन की खपत होने पर होते हैं। गिब्ज़ ऊर्जा का प्रथम आरेखी निरूपण एच. जे. टी. एलिंघम द्वारा किया गया। यह ऑक्साइडों के अपचयन में, अपचायक के चयन के लिए, प्रबल आधार प्रदान करता है। इसे एलिंघम आरेख के नाम से जाना जाता है। ऐसे आरेख हमें किसी अयस्क के ऊष्मीय अपचयन की संभावना की प्रागुक्ति करने में सहायता करते हैं।

जैसा कि हम जानते हैं धातु का ऑक्साइड अपचयन के दौरान विघटित होता है और अपचायक इस ऑक्सीजन को प्राप्त कर लेता है।

## एलिंघम आरेख

(क) सामान्यत: एलिंघम आरेख तत्वों के ऑक्साइडों के विरचन के लिए $\Delta_f G^\ominus$ तथा T के मध्य वक्र होता है। यानी निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए –

$$2x\,M(s) + O_2(g) \rightarrow 2M_xO(s)$$

इस अभिक्रिया में ऑक्साइड बनने में गैसों के उपभोग के कारण आण्विक यादृच्छिकता कम हो रही है। अत: $\Delta S$ का मान ऋणात्मक हो जाता है जो समीकरण 6.14 में $T\Delta S$ पद का चिह्न धनात्मक कर देता है। इसके कारण ताप में वृद्धि होने के उपरांत भी $\Delta_f G$ उच्च मान की ओर बढ़ता है। परिणामत: $M_xO(s)$ के विरचन की अधिकांश उपरोक्त अभिक्रियाओं के वक्रों का ढाल धनात्मक होता है।

(ख) प्रावस्था परिवर्तन (ठोस $\rightarrow$ द्रव या द्रव $\rightarrow$ गैस) की स्थिति के अतिरिक्त प्रत्येक स्थिति में वक्र एक सीधी रेखा होता है। ढाल की धनात्मक दिशा में वृद्धि उस ताप को निर्दिशित करती है जिस पर ऐसा परिवर्तन होता है। उदाहरणार्थ – Zn, ZnO वक्र में अचानक परिवर्तन गलनांक को निर्दिशित करता है (चित्र 6.4)।

(ग) ताप बढ़ाने पर वक्र में एक ऐसा बिंदु आता है जब वक्र $\Delta G_r^\ominus = O$ रेखा को पार करता है इसके नीचे ऑक्साइड के बनने का $\Delta G_r^\ominus$ ऋणात्मक होता है इसलिए $M_xO$ स्थायी है इस बिंदु के ऊपर $M_xO$ बनने की मुक्त ऊर्जा धनात्मक होती है। अत: ऑक्साइड $M_xO$ स्वयं विघटित हो जायेगा।

(घ) इसी प्रकार के आरेख सल्फाइडों तथा हैलाइडों के लिए भी बनाये जाते हैं। उनसे यह स्पष्ट हो जाता है, कि $M_xS$ का अपचयन कठिन क्यों होता है।

**एलिंघम आरेख की सीमाएं**

1. ग्राफ केवल यह प्रदर्शित करता है कि कोई अभिक्रिया संभव है या नहीं अर्थात् केवल अपचायक के साथ अपचयन की प्रवृत्ति प्रदर्शित होती है। ऐसा इसलिए है क्योंकि यह केवल ऊष्मागतिकी की धारणा पर आधारित है। यह अपचयन प्रक्रमों की बलगतिकी के बारे में कुछ नहीं बताता। यह अपचयन कितनी तीव्रता से होगा? जैसे प्रश्नों का उत्तर नहीं दे सकता। यद्यपि यह व्याख्या करता है कि जब सभी स्पीशीज़ ठोस अवस्था में होती हैं तब अभिक्रिया मंद और अयस्कों के पिघल जाने पर आसानी से कैसे होती है। यहाँ यह ध्यान देना रोचक है कि किसी अभिक्रिया के लिए $\Delta H$ (एन्थैल्पी में परिवर्तन) तथा $\Delta S$ (एन्ट्रॉपी में परिवर्तन) के मान ताप में परिवर्तन होने पर भी लगभग स्थिर रहते हैं। अत: समीकरण 6.14 में केवल $T$ ही प्रमुख चर बन जाता है तथापि $\Delta S$ यौगिक की भौतिक अवस्था पर अधिक निर्भर करता है। चूँकि एन्ट्रॉपी निकाय में अव्यवस्था या अस्तव्यस्तता पर निर्भर करती है, अत: यह यौगिक के पिघलने (ठोस $\rightarrow$ द्रव) या वाष्पित (द्रव $\rightarrow$ गैस) होने पर बढ़ेगी; क्योंकि ठोस से द्रव या द्रव से गैस प्रावस्था में परिवर्तन पर आण्विक अस्तव्यस्तता बढ़ती है।
2. $\Delta G$ की व्याख्या $K$ ($\Delta G^{\ominus} = -RT\ln K$) पर आधारित है। अत: यह माना गया है कि अभिक्रियक और उत्पाद साम्यावस्था में हैं।

$M_xO + A \rightleftharpoons x M + AO$ यह सदैव सत्य नहीं होता क्योंकि अभिक्रियक/उत्पाद ठोस भी हो सकते हैं। औद्योगिक अभिक्रियाओं में अभिक्रियक और उत्पाद बहुत कम समय के लिए साम्यावस्था में रहते हैं।

$$M_xO(s) \rightarrow x M \text{ (s या l)} + \frac{1}{2} O_2(g) \quad \Delta_r G^{\ominus}(M_xO, M) \qquad (6.15)$$

अपचायक की भूमिका $\Delta_r G^{\ominus}$ का इतना अधिक ऋणात्मक मान देने में है, जिससे दो अभिक्रियाओं यानी अपचायक का ऑक्सीकरण और धातु ऑक्साइड का अपचयन के, $\Delta_r G^{\ominus}$ का योग ऋणात्मक हो जाए।

यदि ऑक्साइड का अपचयन कार्बन द्वारा किया जाए तो अपचायक का (उदाहरणार्थ C) ऑक्सीकरण भी होगा –

$$C(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO(g) \qquad [\Delta G_{(C,\, CO)}] \qquad (6.16)$$

यदि अपचयन के लिए कार्बन लिया जाता है तो इस तत्व का $CO_2$ में पूर्ण ऑक्सीकरण भी हो सकता है –

$$\frac{1}{2} C(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow \frac{1}{2} CO_2(g) \qquad [\frac{1}{2}\ \Delta G_{(C,\, CO_2)}] \qquad (6.17)$$

उपरोक्त समीकरणों (6.15 एवं 6.16) को जोड़ने पर हम पाते हैं –

$$M_xO(s) + C(s) \rightarrow xM(\text{s अथवा l}) + CO(g) \qquad (6.18)$$

समीकरण 6.15 और 6.17 के युग्मन से हमें प्राप्त होता है –

$$M_xO(s) + \frac{1}{2} C(s) \rightarrow xM(\text{s अथवा l}) + \frac{1}{2} CO_2(g) \qquad (6.19)$$

इसी प्रकार से यदि कार्बन मोनोऑक्साइड का अपचायक के रूप में उपयोग करते हैं, तो अभिक्रिया 6.15 तथा निम्नलिखित अभिक्रिया 1.20 के संयुग्मन की आवश्यकता होगी।

$$CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad [\Delta G_{(CO,\, CO_2)}] \qquad (6.20)$$



© NCERT not to be republished

सम्पूर्ण अभिक्रिया निम्न प्रकार से होगी।

$$M_xO(s) + CO(g) \rightarrow xM(s \text{ अथवा } l) + CO_2(g) \qquad (6.21)$$

अभिक्रियाएं 6.18 तथा 6.21 धातु ऑक्साइड, $M_xO$ के वास्तविक अपचयन को दर्शाती हैं जिसे हम निष्पादित करना चाहते हैं। सामान्यत: इन अभिक्रियाओं के $\Delta_r G^\ominus$ मान, संगत ऑक्साइडों के $\Delta_f G^\ominus$ मान से प्राप्त कर सकते हैं।

जैसा कि हम देख चुके हैं, तापन (अर्थात् बढ़ता $T$) $\Delta_r G^\ominus$ के ऋणात्मक मान के लिए सहायक होता है, अत: इस प्रकार का तापमान चुना जाता है जिस पर दो संयुक्त रेडॉक्स प्रक्रमों के $\Delta_r G^\ominus$ के मानों का योग ऋणात्मक हो। $\Delta_r G^\ominus$ तथा $T$ के मध्य वक्रों में (एलिंघम आरेख चित्र 6.4) यह दोनों वक्रों के प्रतिच्छेदन बिंदु द्वारा प्रदर्शित होता है (यानी $M_xO$ का वक्र तथा अपचायक पदार्थ के ऑक्सीकरण का वक्र)। इस बिंदु के बाद संयुक्त प्रक्रमों के $\Delta_r G^\ominus$ का मान अधिक ऋणात्मक हो जाता है और $M_xO$ का अपचयन संभव हो जाता है। उस बिंदु के बाद दोनों $\Delta_r G^\ominus$ मानों में अंतर यह निर्धारित करता है कि ऊपरी रेखा के ऑक्साइड का अपचयन नीचे की रेखा द्वारा प्रदर्शित तत्व द्वारा संभव है या नहीं। यदि अंतर अधिक है तो अपचयन आसानी से होगा।

**उदाहरण 6.1** ऐसी स्थिति सुझाइए जिसमें मैग्नीशियम ऐलुमिना का अपचयन कर सके।

**हल** इस प्रक्रम में निहित अभिक्रियाओं के दो समीकरण हैं –

(क) $\frac{4}{3}Al + O_2 \rightarrow \frac{2}{3}Al_2O_3$ तथा (ख) $2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$

$Al_2O_3$ तथा MgO वक्रों के प्रतिच्छेदन बिंदु (चित्र 6.4 में 'A' द्वारा चिह्नित) पर निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए $\Delta rG^\ominus$ **शून्य** हो जाता है–

$$\frac{2}{3}Al_2O_3 + 2Mg \rightarrow 2MgO + \frac{4}{3}Al$$

उस बिंदु से पहले मैग्नीशियम ऐलुमिना को अपचित कर सकता है।

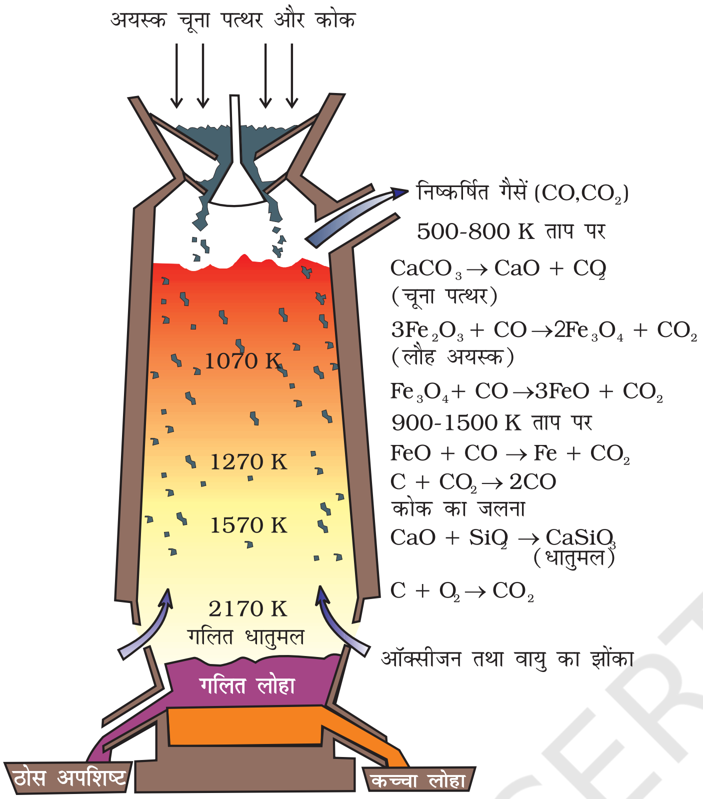
**उदाहरण 6.2** ऊष्मागतिकी के अनुसार संभव होते हुए भी व्यावहारिक रूप से ऐलुमिनियम के धातुकर्म में मैग्नीशियम धातु का उपयोग ऐलुमिना के अपचयन में नहीं किया जाता। क्यों?

**हल** $Al_2O_3$ तथा MgO वक्रों के प्रतिच्छेदन बिंदु से पहले के तापों पर मैग्नीशियम ऐलुमिना को अपचित कर सकता है परंतु प्रक्रम अलाभकर होगा।

**उदाहरण 6.3** यदि अपचयन के ताप पर निर्मित धातु द्रव अवस्था में हो तो धातु ऑक्साइड का अपचयन आसान क्यों होता है?

**हल** यदि धातु ठोस अवस्था की बजाय द्रव अवस्था में हो तो एन्ट्रॉपी अधिक होती है। जब निर्मित धातु द्रव अवस्था में होती है और अपचयित होने वाला धातु ऑक्साइड ठोस अवस्था में होता है तो अपचयन प्रक्रम के एन्ट्रॉपी परिवर्तन ($\Delta S$) का मान अधिक धनात्मक हो जाता है। अत: $\Delta_r G^\ominus$ का मान अधिक ऋणात्मक हो जाता है और अपचयन आसान हो जाता है।

### 6.4.1 अनुप्रयोग




*चित्र 6.5– वात्या भट्टी*

**(क) आयरन का इसके ऑक्साइड से निष्कर्षण**

सांद्रण के पश्चात आयरन के ऑक्साइड अयस्कों ($Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$) के मिश्रण से जल को हटाने, कार्बोनेटों का अपघटन करने तथा सल्फाइड को ऑक्सीकृत करने के लिए इनका निस्तापन/मर्जन किया जाता है इसके लिए इन्हें चूना पत्थर तथा कोक मिलाकर वात्या भट्टी (धमन भट्टी) में ऊपर से डाल देते हैं। यहाँ ऑक्साइड धातु में अपचित हो जाता है। वात्या भट्टी (चित्र 6.5) में आयरन ऑक्साइडों का अपचयन विभिन्न ताप परिसरों में होता है। भट्टी में गरम हवा निचले पेंदे से प्रवाहित की जाती है एवं कोयले (कोक) के द्वारा निचले भाग का ताप लगभग 2200 K तक पहुँचा दिया जाता है। इस प्रकार कोयले का दहन इस प्रक्रिया के लिए आवश्यक अधिकतर ऊष्मा की पूर्ति कर देता है। CO व ऊष्मा, भट्टी के ऊपरी भाग की ओर बढ़ती है। भट्टी के ऊपरी भाग में ताप कम होता है तथा ऊपर से आने वाले आयरन के ऑक्साइड ($Fe_2O_3$ तथा $Fe_3O_4$) विभिन्न पदों में FeO में अपचित हो जाते हैं। इन अभिक्रियाओं को संक्षेप में निम्नानुसार लिखा जा सकता है–

**500 – 800K पर (वात्या भट्टी में निम्न ताप परिसर में) –**

$Fe_2O_3$ पहले $Fe_3O_4$ में अपचित होता है तथा बाद में FeO में।

$$3\,Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2\,Fe_3O_4 + CO_2 \qquad (6.22)$$

$$Fe_3O_4 + 4\,CO \rightarrow 3Fe + 4\,CO_2 \qquad (6.23)$$

$$Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2FeO + CO_2 \qquad (6.24)$$

चूना पत्थर भी CaO में अपघटित हो जाता है। सिलिकेट, अयस्क से अशुद्धियों को धातुमल के रूप में निकाल लेता है। धातुमल गलित अवस्था में लोहे से अलग हो जाता है।

**900 – 1500K पर (वात्या भट्टी में उच्च ताप परिसर में) –**

$$C + CO_2 \rightarrow 2\,CO \qquad (6.25)$$

$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2 \qquad (6.26)$$

ऊष्मागतिकी हमें यह समझने में सहायता करती है कि कोक, ऑक्साइड को क्यों अपचित करता है तथा इस भट्टी का चयन क्यों किया जाता है। इस प्रक्रम में एक महत्वपूर्ण चरण अपचयन है जिसकी अभिक्रिया निम्नलिखित समीकरण 6.27 में दी गई है।

$$FeO(s) + C(s) \rightarrow Fe(s/l) + CO\,(g) \qquad (6.27)$$

इसे दो सामान्य अभिक्रियाओं के युग्म के रूप में देखा जा सकता है। इनमें से एक में FeO का अपचयन हो रहा है तथा दूसरे में C, CO में ऑक्सीकृत हो रहा है –

$$FeO(s) \rightarrow Fe(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad [\Delta_r G^{\ominus}_{(FeO,\,Fe)}] \qquad (6.28)$$

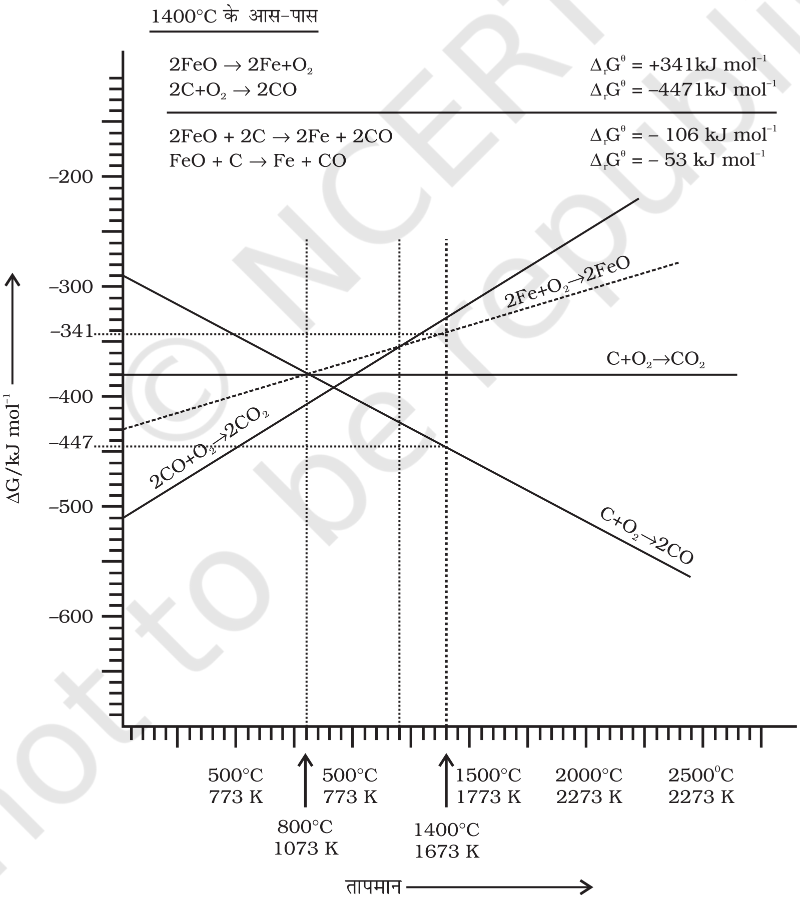
$$C(s) + \frac{1}{2}O_2\,(g) \rightarrow CO\,(g) \qquad [\Delta_r G^{\ominus}_{(C,\,CO)}] \qquad (6.29)$$

© NCERT not to be republished

उपरोक्त दोनों अभिक्रियाओं के साथ युग्मन से समीकरण 6.27 प्राप्त होती हैं और सकल गिब्ज़ ऊर्जा में परिवर्तन निम्नलिखित प्रकार से होता है –

$$\Delta_r G^{\ominus}_{(C,\ CO)} + \Delta_r G^{\ominus}_{(FeO,\ Fe)} = \Delta_r G^{\ominus} \qquad (6.30)$$

स्वाभाविक है कि परिणामी अभिक्रिया तभी संपन्न होगी जब समीकरण 6.30 में दायाँ पक्ष ऋणात्मक होगा। चित्र 6.6 में $\Delta_r G^{\ominus}$ तथा $T$ के मध्य जो वक्र $Fe \rightarrow FeO$ परिवर्तन को निरूपित करता है, वह ऊपर की ओर जाता है तथा जो $C \rightarrow CO$ (C, CO रेखा) परिवर्तन को निरूपित करता है, वह नीचे की ओर जाता है। यह एक दूसरे को लगभग 1073 K पर काटते हैं। लगभग 1073 K से अधिक ताप पर C, CO रेखा Fe, FeO रेखा के नीचे आ जाती है [$\Delta_r G^{\ominus}_{(C,\ CO)} < \Delta_r G^{\ominus}_{(Fe,\ FeO)}$], अतः इस परिसर में कोक, FeO को अपचित करेगा और स्वयं CO में ऑक्सीकृत होगा। आइए इसे चित्र 6.6 की सहायता से समझने का प्रयत्न करते हैं ($\Delta_r G^{\ominus}$ के सन्निकट मान दिए हैं) लगभग 1673 K (1400°C) पर अभिक्रिया $2FeO \rightarrow Fe + O_2$ के लिए $\Delta_r G^{\ominus}$ का मान 341 kJ mol$^{-1}$ है तथा $2C + O \rightarrow 2\ CO_2$ परिवर्तन के लिए $\Delta_r G^{\ominus}$ का मान -447 KJ mol$^{-1}$ है। यदि हम समग्र अभिक्रिया (6.27) के लिए $\Delta_r G^{\ominus}$ का मान ज्ञात करें तो यह -53 kJ mol$^{-1}$ होगा। अतः अभिक्रिया (6.27) संभव होगी। इसी प्रकार से $Fe_3O_4$ एवं $Fe_2O_3$ के CO द्वारा अपेक्षाकृत कम ताप पर अपचयन को CO तथा $CO_2$ के वक्रों के प्रतिच्छेदन बिंदुओं के नीचे होने के आधार पर समझा जा सकता है।




*चित्र 6.6 – आयरन तथा कार्बन के ऑक्साइड के विरचन के लिए (एलिंघम आलेख) गिब्ज़ ऊर्जा बनाम T वक्र (आरेखीय)*

© NCERT not to be republished

वात्या भट्टी से प्राप्त लोहे में लगभग 4% कार्बन तथा अन्य अशुद्धियाँ, जैसे S, P, Si Mn, सूक्ष्म मात्रा में उपस्थित रहती हैं। यह कच्चे लोहे (पिग लोहा) के नाम से जाना जाता है तथा विभिन्न आकृतियों में ढाला जा सकता है। ढलवाँ लोहा, कच्चे लोहे से भिन्न होता है तथा इसे कच्चे लोहे, रद्दी लोहे एवं कोक को एक साथ गरम हवा के झोंकों द्वारा पिघलाकर बनाया जाता है। इसमें थोड़ा कम कार्बन (लगभग 3%) होता है तथा यह अति कठोर और भंगुर होता है।

***अन्य अपचयन –*** पिटवाँ लोहा या आघातवर्ध्य लोहा वाणिज्यिक लोहे का शुद्धतम रूप है और इसे हेमाटाइट की परत चढ़ी हुई परावर्तनी भट्टी में ढलवाँ लोहे की अशुद्धियों को ऑक्सीकृत करके बनाया जाता है। हेमाटाइट कार्बन को कार्बन मोनोऑक्साइड में ऑक्सीकृत कर देता है –

$$Fe_2O_3 + 3\,C \rightarrow 2\,Fe + 3\,CO \qquad (6.31)$$

चूने के पत्थर को गालक के रूप में मिलाया जाता है जिससे सल्फर, सिलिकन तथा फ़ॉस्फ़ोरस ऑक्सीकृत होकर धातुमल में चले जाते हैं। धातु को निकाल लिया जाता है और रोलरों पर से गुज़ार कर धातुमल से मुक्त कर लिया जाता है।

**(ख) क्यूप्रस ऑक्साइड (कॉपर (I) ऑक्साइड) से ताँबे (कॉपर) का निष्कर्षण**

ऑक्साइडों के विरचन के लिए $\Delta_r G^\ominus$ तथा $T$ के मध्य आलेख में [चित्र (6.4)] $Cu_2O$ की रेखा लगभग शिखर पर है अतः कॉपर के ऑक्साइड अयस्कों को कोक के साथ गरम करके सीधे धातु में अपचयित करना अत्यधिक आसान होता है। विशेषकर 500–600 K के बाद (C, CO) तथा (C, $CO_2$) दोनों ही रेखाएं आलेख में स्थिति में बहुत नीचे हैं तथापि बहुत से अयस्क सल्फाइड होते हैं तथा कुछ में लोहा भी हो सकता है। सल्फाइड अयस्कों का भर्जन/गलन करने पर ऑक्साइड प्राप्त होते हैं।

$$2Cu_2S + 3O_2 \rightarrow 2Cu_2O + 2SO_2 \qquad (6.32)$$

ऑक्साइड को कोक के द्वारा आसानी से धात्विक कॉपर में अपचित किया जा सकता है।

$$Cu_2O + C \rightarrow 2\,Cu + CO \qquad (6.33)$$

वास्तविक प्रक्रम में, अयस्क को सिलिका मिलाने के बाद परावर्तनी भट्टी में गरम किया जाता है। भट्टी में आयरन ऑक्साइड, आयरन सिलिकेट के रूप में धातुमल बनाता है तथा कॉपर, कॉपर मेट के रूप में प्राप्त होता है। इसमें $Cu_2S$ तथा FeS होते हैं।

$$FeO + SiO_2 \rightarrow \underset{\text{धातुमल}}{FeSiO_3} \qquad (6.34)$$

इसके बाद कॉपर मेट को सिलिका परत चढ़े परिवर्तित्र (परिवर्तक)में भर दिया जाता है। कुछ सिलिका भी मिलाते हैं तथा बचे हुए FeS, FeO तथा $Cu_2S/Cu_2O$ को धात्विक कॉपर में परिवर्तित करने के लिए गरम वायु के झोंके प्रवाहित करते हैं।

निम्नलिखित अभिक्रियाएं संपन्न होती हैं –

$$2FeS + 3O_2 \rightarrow 2FeO + 2SO_2 \qquad (6.35)$$

$$FeO + SiO_2 \rightarrow FeSiO_3 \qquad (6.36)$$

$$2Cu_2S + 3O_2 \rightarrow 2Cu_2O + 2SO_2 \qquad (6.37)$$

$$2Cu_2O + Cu_2S \rightarrow 6Cu + SO_2 \qquad (6.38)$$

प्राप्त ठोस कॉपर (ताँबा), $SO_2$ के निकलने के कारण फफोलेदार दिखाई देता है, इसलिए यह फफोलेदार ताँबा (ब्लिस्टर्ड कॉपर) कहलाता है।



2022-23

© NCERT not to be republished

### (ग) ज़िंक ऑक्साइड से ज़िंक का निष्कर्षण

ज़िंक ऑक्साइड का अपचयन कोक द्वारा किया जाता है। इसमें कॉपर की स्थिति की अपेक्षा ताप अधिक रखा जाता है। तापन के लिए ऑक्साइड की कोक तथा मृदा के साथ छोटी-छोटी ईंटें बनाई जाती हैं।

$$ZnO + C \xrightarrow{\text{कोक } 1673 K} Zn + CO \qquad (6.39)$$

धातु को आसवित कर तथा तीव्र शीतलन द्वारा एकत्र कर लेते हैं।

#### पाठ्यनिहित प्रश्न

**6.3** अभिक्रिया

$Cr_2O_3 + 2\,Al \rightarrow Al_2O_3 + 2\,Cr \qquad (\Delta G^{\ominus} = -421\ kJ)$

के गिब्ज़ ऊर्जा मान से लगता है कि अभिक्रिया ऊष्मागतिकी के अनुसार संभव है, पर यह कक्ष ताप पर संपन्न क्यों नहीं होती?

**6.4** क्या यह सत्य है कि कुछ विशिष्ट परिस्थितियों में मैग्नीशियम, $Al_2O_3$ को अपचित कर सकता है और Al, MgO को? वे परिस्थितियाँ कौन सी हैं?

## 6.5 धातुकर्म का वैद्युतरसायन सिद्धांत

हमने देखा कि किस प्रकार ऊष्मागतिकी के सिद्धांत उत्तापधातुकर्मिकी में प्रयुक्त होते हैं। धातु आयनों के विलयन में अथवा गलित अवस्था में अपचयन में समान सिद्धांत प्रभावी होते हैं। धातु के गलित लवण का अपचयन वैद्युतअपघटन द्वारा अथवा कोई अपचायक धातु मिलाकर किया जाता है। धातु लवण का पिघली हुई अवस्था में अपचयन विद्युत् अपघटन द्वारा किया जाता है। ये विधियाँ वैद्युतरसायन सिद्धांत पर आधारित हैं, जिन्हें निम्नलिखित समीकरण के द्वारा समझा जा सकता है–

$$\Delta G^{\ominus} = -nE^{\ominus}F \qquad (6.40)$$

यहाँ $n$ इलेक्ट्रॉनों की संख्या तथा $E^{\ominus}$ निकाय के रेडॉक्स युग्म का इलेक्ट्रोड विभव है। अधिक क्रियाशील धातुओं के लिए इलेक्ट्रोड विभव का मान अधिक ऋणात्मक होता है इसलिए उनका अपचयन कठिन होता है। यदि समीकरण 6.40 में दो $E^{\ominus}$ मानों में अंतर धनात्मक $E^{\ominus}$ के, एवं परिणामत: ऋणात्मक $\Delta G^{\ominus}$ के संगत हो, तो कम क्रियाशील धातु विलयन से बाहर तथा अधिक क्रियाशील धातु विलयन में चली जाती है। उदाहरणार्थ –

$$Cu^{2+}(aq) + Fe(s) \rightarrow Cu(s) + Fe^{2+}(aq) \qquad (6.41)$$

सामान्य वैद्युतअपघटन में $M^{n+}$ आयन ऋणात्मक इलेक्ट्रोड (कैथोड) पर विर्सजित होते हैं और वहाँ निक्षेपित हो जाते हैं। उत्पादित धातु की क्रियाशीलता को ध्यान में रखते हुए सावधानियाँ रखी जाती हैं एवं उपयुक्त पदार्थों के इलेक्ट्रोड का उपयोग किया जाता है। कभी-कभी गलित पदार्थ को अधिक सुचालक बनाने के लिए गालक मिला दिया जाता है।

### ऐलुमिनियम

इसके धातुकर्म में, शुद्ध $Al_2O_3$ में $Na_3AlF_6$ या $CaF_2$ मिलाया जाता है, जिससे मिश्रण का गलनांक कम हो जाता है और इसमें चालकता आ जाती है। गलित आधात्री (मैट्रिक्स) का



© NCERT not to be republished

वैद्युतअपघटन किया जाता है। कार्बन की परत युक्त स्टील का पात्र कैथोड का कार्य करता है तथा ग्रैफाइट के ऐनोड उपयोग में लेते हैं।

संपूर्ण अभिक्रिया को इस प्रकार लिखा जा सकता है –

$$2Al_2O_3 + 3C \rightarrow 4Al + 3CO_2 \quad (6.42)$$

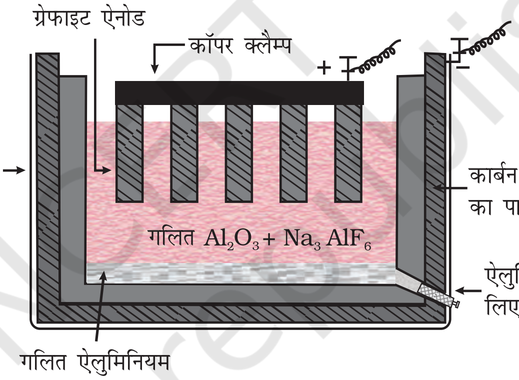
वैद्युतअपघटन की यह विधि **हॉल-हेरॉल्ट प्रक्रम** के नाम से सुप्रसिद्ध है। गलित द्रव्य का वैद्युतअपघटन एक वैद्युतअपघटनी सेल में, कार्बन इलेक्ट्रॉड का प्रयोग करके किया जाता है। ऐनोड पर उत्सर्जित ऑक्सीजन ऐनोड के कार्बन से अभिक्रिया करके CO एवं $CO_2$ बनाती है। इस प्रकार ऐलुमिनियम के प्रत्येक किलोग्राम के उत्पादन के लिए कार्बन ऐनोड का लगभग 0.5 किलोग्राम कार्बन जल जाता है।

वैद्युतअपघटनी अभिक्रियाएं इस प्रकार हैं –

**कैथोड** - $Al^{3+}$ (गलित) + $3e^- \rightarrow Al(l)$ (6.43)

**ऐनोड** - $C(s) + O^{2-}$ (गलित) $\rightarrow CO(g) + 2e^-$ (6.44)

$C(s) + 2O^{2-}$ (गलित) $\rightarrow CO_2(g) + 4e^-$ (6.45)




*चित्र 6.7– ऐलुमिनियम के निष्कर्षण के लिए वैद्युतअपघटनी सेल*

### निम्नकोटि (अपकृष्ट) अयस्कों तथा रद्दी धातु से कॉपर

निम्नकोटि (अपकृष्ट) अयस्कों से कॉपर का निष्कर्षण **हाइड्रोधातुकर्म** द्वारा करते हैं। इसे अम्ल या जीवाणु के उपयोग से निक्षालित करते हैं तथा $Cu^{2+}$ आयन युक्त विलयन को रद्दी लोहे या $H_2$ से क्रिया करते हैं [समीकरण (6.40), (6.46)]।

$$Cu^{2+}(aq) + H_2(g) \rightarrow Cu(s) + 2H^+(aq) \quad (6.46)$$

**उदाहरण 6.4** एक स्थान पर, निम्न कोटि के कॉपर अयस्कों के साथ ज़िंक तथा आयरन की रद्दी धातु भी उपलब्ध हैं। निक्षालित कॉपर अयस्क के अपचयन के लिए दोनों में से कौन-सी रद्दी धातु अधिक अनुकूल है तथा क्यों?

**हल** वैद्युतरासायनिक श्रेणी में ज़िंक आयरन से ऊपर होता है (ज़िंक अधिक क्रियाशील धातु है)। यदि रद्दी ज़िंक का उपयोग किया जाए तो अपचयन तेज़ी से होगा। परंतु ज़िंक आयरन से ज़्यादा कीमती धातु है, इसलिए रद्दी आयरन का उपयोग उपयुक्त एवं लाभकारी होगा।



© NCERT not to be republished

2022-23

## 6.6 ऑक्सीकरण अपचयन

अपचयन के अतिरिक्त, कुछ निष्कर्षण विशेषत: अधातुओं के लिए, ऑक्सीकरण पर आधारित हैं। ऑक्सीकरण पर आधारित एक अत्यंत सामान्य उदाहरण है– लवण-जल से क्लोरीन का निष्कर्षण (क्लोरीन समुद्री जल में सामान्य लवण के रूप में बहुतायत में उपलब्ध है)।

$$2Cl^-(aq) + 2H_2O(l) \rightarrow 2OH^-(aq) + H_2(g) + Cl_2(g) \qquad (6.47)$$

इस अभिक्रिया के लिए $\Delta G^\ominus$ का मान, + 422kJ है। जब इसे $\Delta G^\ominus = -nE^\ominus F$ का उपयोग करते हुए $E^\ominus$ में परिवर्तित करते हैं तब हम $E^\ominus = 2.2$ V प्राप्त करते हैं। स्वाभाविक रूप से इसके लिए 2.2 V से अधिक बाह्य विद्युत वाहक बल (emf) की आवश्यकता होगी। लेकिन वैद्युतअपघटन में कुछ अन्य बाधक अभिक्रियाओं पर नियंत्रण के लिए अतिरिक्त विभव की आवश्यकता होती है, (एकक-3, खंड 3.51), अत: $Cl_2$ वैद्युतअपघटन से प्राप्त होती है जिसमें $H_2$ तथा जलीय NaOH सहउत्पाद होते हैं। गलित NaCl का भी वैद्युतअपघटन किया जाता है, परंतु इस स्थिति में Na धातु प्राप्त होती है तथा NaOH नहीं बनता।

जैसा कि पहले अध्ययन कर चुके हैं, सोने और चाँदी के निष्कर्षण में धातुओं का निक्षालन $CN^-$ के साथ किया जाता है। यह एक ऑक्सीकरण अभिक्रिया है ($Ag \rightarrow Ag^+$ या $Au \rightarrow Au^+$)। धातु को बाद में विस्थापन विधि द्वारा पुन: प्राप्त किया जाता है। इस अभिक्रिया में ज़िंक अपचायक की तरह व्यवहार करता है–

$$4Au(s) + 8CN^-(aq) + 2H_2O(aq) + O_2(g) \rightarrow 4[Au(CN)_2]^-(aq) + 4OH^-(aq) \qquad (6.48)$$

$$2[Au(CN)_2]^-(aq) + Zn(s) \rightarrow 2Au(s) + [Zn(CN)_4]^{2-}(aq) \qquad (6.49)$$

## 6.7 शोधन

किसी भी विधि द्वारा निष्कर्षण से प्राप्त धातुओं में सामान्य रूप से कुछ अशुद्धियाँ मिली रहती हैं। उच्च शुद्धता की धातु प्राप्त करने के लिए अनेक विधियाँ प्रयोग में लाई जाती हैं। ये विधियाँ धातु एवं उसमें उपस्थित अशुद्धियों के गुणों में अंतर पर निर्भर करती हैं जिनमें से कुछ नीचे दी गई हैं–

(क) आसवन
(ख) द्रावगलन परिष्करण
(ग) वैद्युतअपघटन
(घ) मंडल परिष्करण
(च) वाष्प प्रावस्था परिष्करण
(छ) वर्णलेखिकी (क्रोमैटोग्रैफी) विधि

यहाँ इनका वर्णन संक्षेप में किया गया है।

### (क) आसवन

यह विधि कम क्वथनांक वाली धातुओं जैसे ज़िंक तथा पारद के लिए बहुत उपयोगी हैं। अशुद्ध धातु को वाष्पीकृत करके शुद्ध धातु को आसुत के रूप में प्राप्त कर लिया जाता है।

### (ख) द्रावगलन परिष्करण

इस विधि में कम गलनांक वाली धातु जैसे टिन को पिघलाकर ढालू सतह पर बहने दिया जाता है, जिससे अधिक गलनांक वाली अशुद्धियाँ अलग हो जाती हैं।



© NCERT not to be republished

### (ग) वैद्युतअपघटनी शोधन

इस विधि में अशुद्ध धातु को ऐनोड बनाते हैं। उसी धातु की शुद्ध धातु-पट्टी को कैथोड की तरह प्रयुक्त करते हैं। इन्हें एक उपयुक्त वैद्युतअपघटनी विश्लेषित्र में रखते हैं जिसमें उसी धातु का लवण घुला रहता है। अधिक क्षारकीय धातु विलयन में रहती है तथा कम क्षारकीय धातुएं ऐनोड पंक में चली जाती हैं। इस प्रक्रम की व्याख्या, वैद्युत विभव की धारणा, अधिविभव तथा गिब्ज़ ऊर्जा के द्वारा (उपयोग) भी की जाती है, जिसको आपने पहले खंडों में देखा है। ये अभिक्रियाएं इस प्रकार हैं –

**ऐनोड** – $M \rightarrow M^{n+} + n\,e^-$

**कैथोड** – $M^{n+} + n\,e^- \rightarrow M$ (6.50

**ताँबे** का शोधन वैद्युतअपघटनी विधि के द्वारा किया जाता है। अशुद्ध कॉपर ऐनोड के रूप में तथा शुद्ध कॉपर पत्री कैथोड के रूप में लेते हैं। कॉपर सल्फेट का अम्लीय विलयन वैद्युतअपघटनी होता है तथा वैद्युतअपघटन के वास्तविक परिणामस्वरूप, शुद्ध कॉपर ऐनोड से कैथोड की तरफ़ स्थानांतरित हो जाता है।

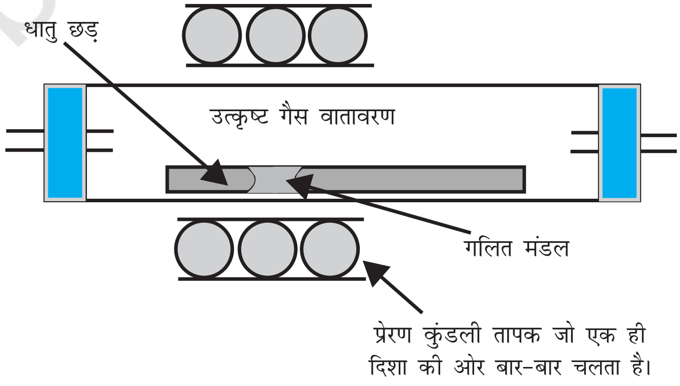
**ऐनोड** – $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$

**कैथोड** – $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ (6.51)

फफोलेदार कॉपर की अशुद्धियाँ ऐनोड पंक के रूप में जमा होती हैं जिसमें एन्टीमनी सिलीनियम टेल्यूरियम, चाँदी, सोना तथा प्लैटिनम मुख्य होती हैं। इन तत्वों की पुनः प्राप्ति से शोधन की लागत की क्षतिपूर्ति हो सकती है। ज़िंक का शोधन भी इसी प्रकार से किया जा सकता है।

### (घ) मंडल परिष्करण

यह विधि इस सिद्धांत पर आधारित है कि अशुद्धियों की विलेयता धातु की ठोस अवस्था की अपेक्षा गलित अवस्था में अधिक होती है। अशुद्ध धातु की छड़ के एक किनारे पर एक गतिशील तापक लगा रहता है (चित्र 6.8) जो छड़ को हर ओर से घेरे रहता है। तापक जैसे-जैसे आगे की ओर बढ़ता है, गलित मंडल भी आगे बढ़ता जाता है और शुद्ध धातु गलित में से क्रिस्टलित हो जाती है तथा अशुद्धियाँ संलग्न गलित मंडल में चली जाती हैं।




*चित्र 6.8 – मंडल परिष्करण प्रक्रम*



© NCERT not to be republished

इस क्रिया को कई बार दोहराया जाता है तथा तापक को एक ही दिशा में बार-बार चलाते हैं। अशुद्धियाँ छड़ के एक किनारे पर एकत्रित हो जाती हैं। इसे काटकर अलग कर लिया जाता है। यह विधि मुख्य रूप से अतिउच्च शुद्धता वाले अर्धचालकों तथा अन्य अतिशुद्ध धातुओं; जैसे – जर्मेनियम, सिलिकॉन, बोरॉन, गैलियम तथा इंडियम को प्राप्त करने के लिए बहुत उपयोगी है–

**(च) वाष्प प्रावस्था परिष्करण**

इस विधि में, धातु को वाष्पशील यौगिक में परिवर्तित किया जाता है तथा वाष्पित यौगिक को एकत्र कर लेते हैं। इसके बाद इसे विघटित करके शुद्ध धातु प्राप्त कर लेते हैं। इसके लिए दो आवश्यकताएं होती हैं–

(i) उपलब्ध अभिकर्मक के साथ धातु वाष्पशील यौगिक बनाती हो तथा

(ii) वाष्पशील पदार्थ आसानी से विघटित हो सकता हो, जिससे धातु आसानी से पुन: प्राप्त की जा सके।

निम्नलिखित उदाहरण से यह तकनीक स्पष्ट हो जाती है–

***निकैल शोधन का मॉन्ड प्रक्रम*** – इस प्रक्रम में निकैल को कार्बन मोनोक्साइड के प्रवाह में गरम करने से वाष्पशील निकैल टेट्राकार्बोनिल संकुल बन जाता है –

$$\mathrm{Ni + 4CO \xrightarrow{330-350K} [Ni(CO)_4]} \qquad (6.52)$$

इस संकुल को और अधिक ताप पर गरम करते हैं, जिससे यह विघटित होकर शुद्ध धातु दे देता है।

$$\mathrm{[Ni(CO)_4] \xrightarrow{450-470K} Ni + 4CO} \qquad (6.53)$$

***जर्कोनियम या टाइटेनियम शोधन के लिए वॉन-आरकैल विधि*** – यह विधि Zr तथा Ti जैसी कुछ धातुओं से अशुद्धियों की तरह उपस्थित संपूर्ण ऑक्सीजन तथा नाइट्रोजन को हटाने में बहुत उपयोगी है। परिष्कृत धातु को निर्वातित पात्र में आयोडीन के साथ गरम करते हैं। धातु आयोडाइड अधिक सहसंयोजी होने के कारण वाष्पीकृत हो जाता है।

$$\mathrm{Zr + 2I_2 \rightarrow ZrI_4} \qquad (6.54)$$

धातु आयोडाइड को विद्युतधारा द्वारा 1800 K ताप पर गरम किए गए टंगस्टन तंतु पर विघटित किया जाता है। इस प्रकार से शुद्ध धातु तंतु पर जमा हो जाती है।

$$\mathrm{ZrI_4 \rightarrow Zr + 2I_2} \qquad (6.55)$$

**(छ) वर्णलेखिकी (क्रोमैटोग्रैफी) विधियाँ**

आप कक्षा XI (एकक-12) में पदार्थों के शोधन की क्रोमैटोग्राफ़ी तकनीक के विषय में जान चुके हैं।

स्तम्भ वर्ण लेखिकी (कॉलम क्रोमैटोग्राफ़ी) सूक्ष्म मात्रा में पाए जाने वाले तत्वों के शुद्धिकरण और शुद्ध किए जाने वाले तत्व तथा अशुद्धियों के रासायनिक गुणों में अधिक भिन्नता न होने की स्थिति में, शुद्धिकरण के लिए अत्यधिक उपयोगी होती है।

## 6.8 ऐलुमिनियम, कॉपर, ज़िंक, तथा लोहे के उपयोग

ऐलुमिनियम पन्नी का उपयोग खाद्य पदार्थों के लिए आवरण-पत्र (रैपर) के रूप में होता है। धातु की सूक्ष्म धूलि का उपयोग प्रलेपों (पेंट) व प्रलाक्षों (रोगन) में किया जाता है। अत्यधिक क्रियाशील होने के कारण ऐलुमिनियम का उपयोग क्रोमियम तथा मैंगनीज के ऑक्साइडों से, उनके निष्कर्षण में किया जाता है। ऐलुमिनियम के तारों का उपयोग विद्युत चालकों के रूप में किया जाता है। ऐलुमिनियम युक्त मिश्रातु हल्की होने के कारण बहुत उपयोगी होती हैं।

ताँबे का उपयोग विद्युत उद्योग में तार बनाने तथा जल और भाप के लिए पाइप बनाने में होता है। इसका उपयोग कई प्रकार की मिश्रधातुओं में भी किया जाता है, जो धातु से अधिक कठोर होती हैं। जैसे पीतल (ज़िंक के साथ), काँसा (टिन के साथ) तथा मुद्रा मिश्रधातु (निकैल के साथ)।

ज़िंक का उपयोग जस्तेदार लोहा बनाने में किया जाता है। व्यापक मात्रा में इसका उपयोग बैटरियों में, कई मिश्रधातु घटकों में, जैसे – पीतल (Cu, 60%; Zn, 40%) तथा जर्मन सिल्वर (Cu, 25-30%; Zn, 25-30%; Ni, 40-50%) में होता है। यशद रज का उपयोग रंजक सामग्री, प्रलेप आदि के उत्पादन में अपचायक के रूप में किया जाता है। ढलवाँ लोहा, जो कि लोहे का सबसे महत्वपूर्ण प्रकार है, इसका उपयोग स्टोवों, रेलवे स्लीपरों, गटर पाइपों तथा खिलौने आदि को ढालने में होता है। इसका उपयोग पिटवाँ लोहे तथा इस्पात को बनाने में किया जाता है। पिटवाँ लोहे का उपयोग लंगरों, तारों, बोल्टों, चेनों तथा कृषि उपयोगी उपकरणों के बनाने में किया जाता है। स्टील (इस्पात) के अनेक उपयोग हैं। जब इसमें दूसरी धातुएं मिलाई जाती हैं तो मिश्रातु इस्पात प्राप्त होता है। निकैल इस्पात का उपयोग रस्से बनाने, स्वचालित वाहनों तथा हवाई जहाज़ों के हिस्से, लोलक, मापक फ़ीतों, कटाई के औज़ारों तथा संदलन मशीनों के बनाने में और स्टेनलेस स्टील का उपयोग साइकिलों, स्वचालित वाहनों, बरतनों तथा पेनों इत्यादि में किया जाता है।

## सारांश

यद्यपि वर्तमान धातुकर्मिकी की औद्योगिकी क्रांति के बाद चरघातांकी वृद्धि हुई फिर भी वर्तमान अवधारणाओं में से बहुत-सी ऐसी हैं जिनका आधार औद्योगिकी क्रांति के पहले-पहले से है। भारत में 7000 वर्षों से भी अधिक समय से पारंपरिक धातुकर्मीय कौशल रहा है। पुरातन धातुविदों ने महत्वपूर्ण योगदान दिए हैं जिनको विश्व के इतिहास में उचित स्थान मिलना चाहिए। ज़िंक और अधिक कार्बन वाले स्टील तैयार करने में तो पुरातन भारत का महत्वपूर्ण योगदान है जिसने वर्तमान धातुकर्मीय प्रगति के लिए आधार तैयार किया जिसके कारण धातुकर्म का अध्ययन आरंभ हुआ और औद्योगिक क्राँति आई। धातुओं की आवश्यकता विभिन्न प्रकार के कार्यों के लिए होती है, अतः हमें उन खनिजों में से इनके निष्कर्षण की आवश्यकता होती है जिनमें यह पाई जाती है तथा जिनसे इनका निष्कर्षण वाणिज्यिक रूप से व्यावहारिक होता है। इन खनिजों को **अयस्कों** के नाम से जाना जाता है। धात्विक अयस्कों में कई प्रकार की अशुद्धियाँ पाई जाती हैं। इन अशुद्धियों का निष्कासन एक सीमा तक **सांद्रण** चरणों (पदों) द्वारा प्राप्त किया जाता है। सांद्रित अयस्क से धातु प्राप्त करने के लिए रासायनिक क्रिया की जाती है। सामान्यतः धात्विक यौगिक (जैसे ऑक्साइड, सल्फाइड) धातु में अपचित किए जाते हैं। कार्बन CO या कुछ धातुएं भी अपचायक की तरह प्रयुक्त की जाती हैं। इन अपचयन की प्रक्रियाओं में **ऊष्मागतिकी** तथा **वैद्युतरासायनिक** अवधारणाओं पर उचित विचार किया जाता है। धात्विक ऑक्साइड अपचायक से क्रिया करते हैं जिससे ऑक्साइड धातु में अपचित हो जाता है तथा अपचायक



2022-23

© NCERT not to be republished

ऑक्सीकृत हो जाता है। दोनों अभिक्रियाओं में गिब्ज़ ऊर्जा में वास्तविक परिवर्तन ऋणात्मक होता है जो ताप बढ़ाने पर और अधिक ऋणात्मक हो जाता है। ठोस से द्रव या द्रव से गैस में भौतिक अवस्था परिवर्तन तथा गैसीय अवस्थाओं की उत्पत्ति, संपूर्ण तंत्र की गिब्ज़ ऊर्जा में कमी लाने में सहायक होती है। यह अवधारणा इस प्रकार की ऑक्सीकरण/अपचयन अभिक्रियाओं के लिए विभिन्न तापों पर, $\Delta G^{\ominus}$ तथा $T$ के मध्य वक्र (एलिंघम आरेख) द्वारा दर्शाई जा सकती है। विद्युत विभव की अवधारणा धातु (जैसे Al, Ag, Au) के निष्कर्षण में उपयोगी है। जहाँ दो रेडॉक्स युग्मों के इलैक्ट्रोड विभवों का योग धनात्मक होता है। इसलिए गिब्ज़ ऊर्जा परिवर्तन ऋणात्मक हो जाता है। सामान्य विधियों द्वारा प्राप्त धातुओं में अभी भी अल्प अशुद्धियाँ विद्यमान होती हैं। शुद्ध धातु प्राप्त करने के लिए **शोधन** की आवश्यकता होती है। शोधन की प्रक्रिया धातु तथा अशुद्धियों के गुणों में अंतर पर निर्भर करती है। सामान्यतः ऐलुमिनियम का निष्कर्षण बॉक्साइट अयस्क को NaOH के साथ निक्षालित करके किया जाता है। इस प्रकार बना सोडियम ऐलुमिनेट पृथक् कर लिया जाता है, जो उदासीनीकरण करने पर पुनः जलीय ऑक्साइड बनाता है जिसका क्रायोलाइट को गालक (Flux) की तरह प्रयोग में लाकर वैद्युतअपघटन किया जाता है। लोहे का निष्कर्षण, इसके ऑक्साइड अयस्कों को वात्या भट्टी में अपचित करके किया जाता है। ताँबे का निष्कर्षण परावर्तनी भट्टी में प्रगलन तथा गरम करके किया जाता है। ज़िंक का ज़िंक ऑक्साइड से निष्कर्षण कोक का उपयोग करके किया जाता है। धातुओं के शोधन के लिए अनेक विधियों का उपयोग किया जाता है। सामान्यतः धातुएं व्यापक रूप से उपयोग में लाई जाती हैं तथा विभिन्न प्रकार के उद्योगों के विकास में इनका महत्वपूर्ण योगदान है। कुछ धातुओं की उपस्थिति तथा निष्कर्षण का संक्षिप्त विवरण निम्नलिखित सारणी में दिया गया है।

### कुछ धातुओं की उपस्थिति तथा निष्कर्षण का संक्षिप्त विवरण

| धातुएं | उपस्थिति | निष्कर्षण की सामान्य विधि | टिप्पणी |
|---|---|---|---|
| ऐलुमिनियम | 1. बॉक्साइट, $Al_2O_3 . xH_2O$<br>2. क्रायोलाइट, $Na_3AlF_6$ | गलित $Na_3AlF_6$ में विलेय $Al_2O_3$ का वैद्युतअपघटन | निष्कर्षण के लिए विद्युत के अच्छे स्रोत की आवश्यकता होती है। |
| आयरन | 1. हेमाटाइट, $Fe_2O_3$<br>2. मैग्नेटाइट, $Fe_3O_4$ | वात्या भट्टी में CO तथा कोक के साथ ऑक्साइड का अपचयन | ताप 2170 K के आसपास होना चाहिए। |
| कॉपर (ताँबा) | 1. कॉपर पाइराइट, $CuFeS_2$<br>2. कॉपर ग्लान्स, $Cu_2S$<br>3. मैलाकाइट, $CuCO_3.Cu(OH)_2$<br>4. क्युप्राइट, $Cu_2O$ | सल्फाइड अयस्क का आंशिक भर्जन तथा अपचयन | यह विशेष रचना के बने परिवतित्र (परिवर्तक) में स्वतः अपचयन है। अपचयन आसानी से होता है। निम्न कोटि के अयस्कों के हाइड्रोधातुकर्म में सल्फ्यूरिक अम्ल निक्षालन का भी उपयोग होता है। |
| ज़िंक | 1. ज़िंक ब्लैंड या स्फेलेराइट, ZnS<br>2. कैलामीन, $ZnCO_3$<br>3. ज़िंकाइट, ZnO | भर्जन तत्पश्चात् कोक द्वारा अपचयन | धातु का शोधन प्रभाजी आसवन द्वारा किया जा सकता है। |



2022-23

© NCERT not to be republished

# अभ्यास

6.1 कॉपर का निष्कर्षण हाइड्रोधातुकर्म द्वारा किया जाता है, परंतु ज़िंक का नहीं। व्याख्या कीजिए।

6.2 फेन प्लवन विधि में अवनमक की क्या भूमिका है?

6.3 अपचयन द्वारा ऑक्साइड अयस्कों की अपेक्षा पाइराइट से ताँबे का निष्कर्षण अधिक कठिन क्यों है?

6.4 व्याख्या कीजिए – (1) मंडल परिष्करण (2) स्तंभ वर्णलेखिकी

6.5 673 K ताप पर C तथा CO में से कौन सा अच्छा अपचायक है?

6.6 कॉपर के वैद्युतअपघटन शोधन में ऐनोड पंक में उपस्थित सामान्य तत्वों के नाम दीजिए। वे वहाँ कैसे उपस्थित होते हैं?

6.7 आयरन (लोहे) के निष्कर्षण के दौरान वात्या भट्टी के विभिन्न क्षेत्रों में होने वाली अभिक्रियाओं को लिखिए।

6.8 ज़िंक ब्लेंड से ज़िंक के निष्कर्षण में होने वाली रासायनिक अभिक्रियाओं को लिखिए।

6.9 कॉपर के धातुकर्म में सिलिका की भूमिका समझाइए।

6.10 यदि तत्व सूक्ष्म मात्रा में प्राप्त हुआ हो तो शोधन की कौन-सी तकनीक अधिक उपयोगी होगी?

6.11 यदि किसी तत्व में उपस्थित अशुद्धियों के गुण तत्व से मिलते-जुलते हों तो आप शोधन के लिए किस विधि का सुझाव देंगे।

6.12 निकैल-शोधन की विधि समझाइए।

6.13 सिलिका युक्त बॉक्साइट अयस्क में से सिलिका को ऐलुमिना से कैसे अलग करते हैं? यदि कोई समीकरण हो तो दीजिए।

6.14 उदाहरण देते हुए भर्जन व निस्तापन में अंतर बताइए।

6.15 ढलवाँ लोहा कच्चे लोहे से किस प्रकार भिन्न होता है?

6.16 अयस्कों तथा खनिजों में अंतर स्पष्ट कीजिए।

6.17 कॉपर मेट को सिलिका की परत चढ़े हुए परिवर्तक में क्यों रखा जाता है?

6.18 ऐलुमिनियम के धातुकर्म में क्रायोलाइट की क्या भूमिका है?

6.19 निम्न कोटि के कॉपर अयस्कों के लिए निक्षालन क्रिया को कैसे किया जाता है?

6.20 CO का उपयोग करते हुए अपचयन द्वारा ज़िंक ऑक्साइड से ज़िंक का निष्कर्षण क्यों नहीं किया जाता?

6.21 $Cr_2O_3$ के विरचन के लिए $\Delta_f G^\ominus$ का मान – 540 $kJmol^{-1}$ है तथा $Al_2O_3$ के लिए –827 kJ $mol^{-1}$ है क्या $Cr_2O_3$ का अपचयन Al से संभव है?

6.22 C व CO में से ZnO के लिए कौन-सा अपचायक अच्छा है?

6.23 किसी विशेष स्थिति में अपचायक का चयन ऊष्मागतिकी कारकों पर आधारित है। आप इस कथन से कहाँ तक सहमत हैं? अपने मत के समर्थन में दो उदाहरण दीजिए।

6.24 उस विधि का नाम लिखिए जिसमें क्लोरीन सहउत्पाद के रूप में प्राप्त होती है। क्या होगा यदि NaCl के जलीय विलयन का वैद्युतअपघटन किया जाए?



© NCERT not to be republished

2022-23

**6.25** ऐलुमिनियम के वैद्युत-धातुकर्म में ग्रैफाइट छड़ की क्या भूमिका है?

**6.26** निम्नलिखित विधियों द्वारा धातुओं के शोधन के सिद्धांतों की रूपरेखा दीजिए।

(i) मंडल परिष्करण

(ii) वैद्युतअपघटन परिष्करण

(iii) वाष्प प्रावस्था परिष्करण

**6.27** उन परिस्थितियों का अनुमान लगाइए जिनमें Al, MgO को अपचयित कर सकता है।

(संकेत – पाठ्यनिहित प्रश्न 6.4 देखिए)

## पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर

**6.1** उन अयस्कों को जिनमें एक घटक चुंबकीय (या तो अशुद्धता या वास्तविक अयस्क) होता है, इस प्रकार से सांद्रित किया जा सकता है। जैसे लोह युक्त अयस्क (हेमेटाइट, मैग्नेटाइट, सिडेराइट तथा आयरन पाइराइट)

**6.2** निक्षालन का महत्व बाक्साइट अयस्क से $SiO_2$, $Fe_2O_3$ आदि अशुद्धियों के निष्कासन में सहायक होने के कारण है।

**6.3** उष्मागतिकी रूप से सुसंगत कुछ अभिक्रियाओं के लिए भी निश्चित मात्रा में सक्रियण उर्जा की आवश्यकता होती है। अतः तापन आवश्यक है।

**6.4** हाँ, 1350°C से कम ताप पर Mg, $Al_2O_3$ को अपचित कर सकता है तथा 1350°C से अधिक ताप पर Al, MgO का अपचयन कर सकता है। यह अनुमान $\Delta G^\ominus$ तथा $T$ के मध्य आलेख से लगाया जा सकता है (चित्र 6.4)।

© NCERT not to be republished

12087CH07

# एकक 7

# *p*-ब्लॉक के तत्व

*"रसायन में विविधता p-ब्लॉक तत्वों की स्पष्ट पहचान है जो उनकी अपने एवं s–, d– व f– ब्लॉक तत्वों के साथ अभिक्रिया करने की प्रवृत्ति से स्पष्ट है।"*

## उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप —

- 15, 16, 17 और 18 वर्ग के तत्वों के रसायन में सामान्य प्रवृत्तियों के महत्व को समझ सकेंगे;
- डाइनाइट्रोजन और फ़ॉस्फ़ोरस तथा उनके कुछ महत्वपूर्ण यौगिकों के संश्लेषण, गुणों और उपयोगों के बारे में सीख सकेंगे;
- डाइ ऑक्सीजन और ओज़ोन के संश्लेषण, गुण और उपयोग तथा कुछ सामान्य ऑक्साइडों के रसायन का वर्णन कर सकेंगे;
- सल्फर के अपररूपों, इसके महत्वपूर्ण यौगिकों के रसायन तथा इसके ऑक्सोअम्लों की संरचना के बारे में जान सकेंगे;
- क्लोरीन और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के संश्लेषण, गुणों तथा उपयोगों का वर्णन कर सकेंगे;
- अंतराहैलोजनों के रसायन तथा हैलोजनों के ऑक्सोअम्लों की संरचना के बारे में जान सकेंगे;
- उत्कृष्ट गैसों के उपयोग बता सकेंगे;
- दैनिक जीवन में इन तत्वों और इनके यौगिकों के महत्व को समझ सकेंगे।

कक्षा XI में आप जान चुके हैं कि *p* ब्लाक के तत्व आवर्त सारणी के वर्ग 13 से 18 में रखे गए हैं। इनके संयोजकता कोश का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $ns^2np^{1-6}$ (हीलियम, He, के अतिरिक्त, विन्यास $1s^2$) है, *p*- ब्लॉक के तत्वों के गुण अन्य तत्वों की ही भाँति परमाणवीय आकारों, आयनन एन्थैल्पी, इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी तथा विद्युतऋणात्मकता से बहुत अधिक प्रभावित होते हैं। द्वितीय आवर्त में *d*- कक्षकों की अनुपस्थिति तथा भारी तत्वों में *d* या *d* और *f*- कक्षकों (तृतीय आवर्त एवं उसके पश्चातवर्ती) की उपस्थिति का तत्वों के गुणों पर सार्थक प्रभाव होता है। इसके अतिरिक्त तीनों प्रकार के तत्वों– धातु, उपधातु तथा अधातु की उपस्थिति इनके रसायन को विविधता प्रदान करती है।

आवर्त सारणी के *p*- ब्लॉक के वर्ग 13 व 14 के तत्वों के रसायन का कक्षा XI में अध्ययन करने के पश्चात् इस एकक में आप इसके बाद के वर्गो के तत्वों के रसायन के बारे में पढ़ेंगे।

## 7.1 वर्ग 15 के तत्व

वर्ग 15 में तत्व, नाइट्रोजन, फ़ॉस्फ़ोरस, आर्सेनिक ऐन्टिमनी बिस्मथ एवं मास्कोवियम सम्मिलित हैं। जैसे-जैसे हम वर्ग में नीचे की ओर बढ़ते हैं, अधात्विक गुण, उपधात्विक गुणों से होते हुए धात्विक गुणों में परिवर्तित हो जाते हैं। नाइट्रोजन तथा फ़ॉस्फ़ोरस अधातुएं, आर्सेनिक तथा ऐन्टिमनी उपधातुएं तथा बिस्मथ एक मास्कोवियम धातुएँ हैं।

### 7.1.1 उपलब्धता

वायुमंडल में आण्विक नाइट्रोजन का आयतन 78% है। भूपर्पटी के खनिजों में यह सोडियम नाइट्रेट (चिली साल्टपीटर या चिली शोरा) तथा पोटैशियम नाइट्रेट (इंडियन साल्टपीटर) के रूप में पाया जाता है। जीवों और वनस्पतियों में यह प्रोटीन के रूप में पाया जाता है। फ़ॉस्फ़ोरस ऐपेटाइट वर्ग के खनिजों

© NCERT not to be republished

$Ca_9(PO_4)_6 \cdot CaX_2$ (X = F, Cl अथवा OH), (उदाहरण– फ्लुओरोऐपेटाइट $Ca_9(PO_4)_6 \cdot CaF_2$) में मिलता है, जो कि फॉस्फेट चट्टानों के मुख्य घटक होते हैं। फॉस्फोरस प्राणियों एवं पादप पदार्थों का आवश्यक अवयव होता है। यह अस्थियों तथा अन्य जीवित कोशिकाओं में उपस्थित होता है। फ़ॉस्फ़ोप्रोटीन दूध तथा अंडों में उपस्थित होते हैं। आर्सेनिक, ऐन्टिमनी तथा बिस्मथ मुख्यत: सल्फाइड खनिजों के रूप में पाए जाते हैं। मास्कोवियम संश्लेषित तत्व है। मास्कोवियम का संकेत Mc, परमाणु संख्या 115, परमाण्विक द्रव्यमान 289 $gmol^{-1}$ तथा इलेक्ट्रॉनिक विन्यास [Rn] $5f^{14}\,6d^{10}\,7s^2\,7p^3$ है। इसकी अल्प अर्घायु तथा अल्प मात्रा में उपलब्धता के कारण इसका रसायन ज्ञात नहीं है।

यहाँ मास्कोवियम को छोड़कर इस वर्ग के अन्य तत्वों के महत्वपूर्ण परमाण्विक तथा भौतिक गुण उनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के साथ सारणी 7.1 में दिए गए हैं तथा उनके कुछ परमाण्विक, भौतिक और रासायनिक गुणों की प्रवृत्तियों की चर्चा नीचे की गई है।

**सारणी 7.1– वर्ग 15 के तत्वों के परमाण्विक तथा भौतिक गुण**

| गुण | | N | P | As | Sb | Bi |
|---|---|---|---|---|---|---|
| परमाणु क्रमांक | | 7 | 15 | 33 | 51 | 83 |
| परमाण्विक द्रव्यमान/$g\ mol^{-1}$ | | 14.01 | 30.97 | 74.92 | 121.75 | 208.98 |
| इलेक्ट्रॉनिक विन्यास | | $[He]2s^22p^3$ | $[Ne]3s^23p^3$ | $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$ | $[Kr]4d^{10}5s^25p^3$ | $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ |
| आयनन एन्थैल्पी ($\Delta_i H$) | I | 1402 | 1012 | 947 | 834 | 703 |
| /($kJ\ mol^{-1}$) | II | 2856 | 1903 | 1798 | 1595 | 1610 |
| | III | 4577 | 2910 | 2736 | 2443 | 2466 |
| विद्युत ऋणात्मकता | | 3.0 | 2.1 | 2.0 | 1.9 | 1.9 |
| सहसंयोजक त्रिज्या/pm[a] | | 70 | 110 | 121 | 141 | 148 |
| आयनी त्रिज्या/pm | | 171[b] | 212[b] | 222[b] | 76[c] | 103[c] |
| गलनांक/K | | 63* | 317[d] | 1089[e] | 904 | 544 |
| क्वथनांक/K | | 77.2* | 554[d] | 888[f] | 1860 | 1837 |
| घनत्व/[g $cm^{-3}$(298 K)] | | 0.879[g] | 1.823 | 5.778[h] | 6.697 | 9.808 |

*[a] $E^{III}$ एकल बंध (E= तत्व); [b] $E^{3-}$; [c] $E^{3+}$; [d] श्वेत फ़ॉस्फ़ोरस [e] धूसर 38.6 atm पर; α- रूप [f] उर्ध्वपातन ताप [g] 63 K पर [h] धूसर α- रूप * आण्विक $N_2$*

## 7.1.2 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

इन तत्वों का संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, $ns^2np^3$ होता है। इन तत्वों के $s$ कक्षक पूर्णतया भरे होते हैं तथा $p$ कक्षक अर्धभरित होते हैं, जो इनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को अतिरिक्त स्थायित्व प्रदान करते हैं।

## 7.1.3 परमाणु एवं आयनी त्रिज्या

वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर सहसंयोजक तथा आयनी (किसी एक विशेष अवस्था में) त्रिज्याओं के आकार में वृद्धि होती है। N से P तक सहसंयोजक त्रिज्या में विचारणीय वृद्धि होती है। हालाँकि, As से Bi तक सहसंयोजक त्रिज्या में बहुत कम वृद्धि प्रेक्षित की जाती है। यह भारी सदस्यों में पूर्ण भरे $d$ और / या $f$ कक्षकों की उपस्थिति के कारण है।



2022-23
© NCERT not to be republished

### 7.1.4 आयनन एन्थैल्पी

वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर आयनन एन्थैल्पी परमाण्विक आकार में लगातार वृद्धि के कारण घटती है। अर्धभरित $p$-कक्षीय इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के अतिरिक्त स्थायित्व एवं छोटे आकार के कारण संगत आर्वतों में वर्ग संख्या 15 के तत्वों की आयनन एन्थैल्पी वर्ग 14 के तत्वों की अपेक्षा बहुत अधिक होती है। विभिन्न आयनन एन्थैल्पियों का आपेक्षित क्रम निम्नलिखित है— $\Delta_i H_1 < \Delta_i H_2 < \Delta_i H_3$ (सारणी 7.1)

### 7.1.5 विद्युत्ऋणात्मकता

सामान्यत: वर्ग में नीचे की ओर जाने पर परमाण्विक आकार में वृद्धि के साथ विद्युत्ऋणात्मकता का मान घटता है हालाँकि भारी तत्वों में यह अंतर बहुत अधिक नहीं है।

### 7.1.6 भौतिक गुण

इस वर्ग के सभी तत्व बहुपरमाणुक हैं। डाइनाइट्रोजन एक द्विपरमाणुक गैस है जबकि अन्य सभी ठोस हैं। वर्ग में नीचे की ओर जाने पर धात्विक गुण बढ़ता है। नाइट्रोजन तथा फ़ॉस्फ़ोरस अधातु हैं, आर्सेनिक और ऐन्टिमनी उपधातु हैं तथा बिस्मथ धातु है। ऐसा आयनन एन्थैल्पी में कमी तथा परमाण्विक आकार में वृद्धि के कारण है। सामान्यतया वर्ग में ऊपर से नीचे की ओर जाने पर क्वथनांक में वृद्धि होती है, परंतु गलनांक, आर्सेनिक तक बढ़ते हैं और उसके बाद बिस्मथ तक घटते हैं। नाइट्रोजन के अलावा सभी तत्व अपररूपता प्रदर्शित करते हैं।

### 7.1.7 रासायनिक गुण

**ऑक्सीकरण अवस्थाएं तथा इनकी क्रियाशीलता में पाई जाने वाली प्रवृत्तियाँ**

इन तत्वों की सामान्य ऑक्सीकरण अवस्थाएं –3, +3 तथा +5 हैं। आकार तथा धातु लक्षणों में वृद्धि के कारण वर्ग में नीचे की ओर जाने पर –3 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करने की प्रवृत्ति घटती है। वास्तव में वर्ग का अंतिम सदस्य, बिस्मथ –3 ऑक्सीकरण अवस्था में शायद ही कोई यौगिक बनाता हो। वर्ग में नीचे की ओर जाने पर +5 ऑक्सीकरण अवस्था का स्थायित्व घटता है। बिस्मथ (V) का एकमात्र अभिलक्षणिक यौगिक $BiF_5$ है। वर्ग में नीचे की ओर +5 ऑक्सीकरण अवस्था के स्थायित्व में कमी तथा +3 ऑक्सीकरण अवस्था (अक्रिय युगल प्रभाव के कारण) के स्थायित्व में वृद्धि होती है। +5 ऑक्सीकरण अवस्था के अलावा ऑक्सीजन के साथ अभिक्रिया करने पर नाइट्रोजन +1, +2, +4 ऑक्सीकरण अवस्थाएं भी प्रदर्शित करती है। यद्यपि यह +5 ऑक्सीकरण अवस्था में हैलोजन के साथ यौगिक नहीं बनाती क्योंकि इसमें $d$- कक्षक उपलब्ध नहीं है, जिससे यह अन्य तत्वों से इलेक्ट्रॉन लेकर पाँच बंध बना सके। फ़ॉस्फ़ोरस भी कुछ ऑक्सो अम्लों में, +1 तथा +4 ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित करता है।

नाइट्रोजन की +1 से +4 तक सभी ऑक्सीकरण अवस्थाओं की प्रवृत्ति अम्ल विलयन में असमानुपातन की होती है। उदाहरण के लिए–

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O + 2NO$$

इसी प्रकार फ़ॉस्फ़ोरस की लगभग सभी मध्यवर्ती ऑक्सीकरण अवस्थाएं क्षार व अम्ल दोनों में +5 और –3 ऑक्सीकरण अवस्थाओं में असमानुपातित हो जाती हैं हालाँकि आर्सेनिक ऐन्टिमनी और बिस्मथ की +3 ऑक्सीकरण अवस्था असमानुपातन के संदर्भ में बहुत अधिक स्थायी हो जाती है।

नाइट्रोजन की अधिकतम सहसंयोजकता 4 ही हो सकती है; क्योंकि केवल 4 कक्षक (एक $s$ तथा तीन $p$) ही बंधन के लिए उपलब्ध हैं। भारी तत्वों में बाहरी कोश में रिक्त $d$ कक्षक होते हैं, जो बंधन (सहसंयोजी) के लिए उपयोग किए जा सकते हैं, अत: उनकी सहसंयोजकता बढ़ा देते हैं जैसे $PF_6^-$ में।

**नाइट्रोजन का असामान्य गुण ( व्यवहार )**

नाइट्रोजन छोटे आकार, उच्च विद्युत्ऋणात्मकता, उच्च आयनन एन्थैल्पी एवं $d$ कक्षकों की अनुपलब्धता के कारण वर्ग के अन्य सदस्यों से भिन्न होती हैं। नाइट्रोजन की स्वयं के साथ व छोटे आकार तथा उच्च विद्युत्ऋणात्मकता वाले तत्वों (जैसे C,O) के साथ, $p\pi–p\pi$ बहुआबंध बनाने की विशिष्ट प्रवृत्ति होती है। इस वर्ग के भारी तत्व $p\pi–p\pi$ बंध नहीं बनाते क्योंकि उनके परमाणु कक्षक इतने बड़े और विसरित होते हैं कि वे प्रभावी अतिव्यापन नहीं कर सकते। इस प्रकार नाइट्रोजन दो परमाणुओं के बीच एक त्रिबंध (एक $\sigma$ तथा दो $\pi$) के साथ एक द्विपरमाणुक अणु रूप में पाया जाता है, परिणामस्वरूप इसकी बंध एन्थैल्पी (941.4 kJ $mol^{-1}$) बहुत उच्च है। इसके विपरीत फ़ॉस्फ़ोरस, आर्सेनिक तथा ऐन्टिमनी P–P, As–As तथा Sb–Sb जैसे एकल बंध बनाते हैं, जबकि बिस्मथ तात्विक अवस्था में धात्विक बंध बनाता है एक N–N बंध, एक P–P बंध की अपेक्षा दुर्बल होता है क्योंकि इसमें अबंधी इलेक्ट्रॉनों के उच्च अंतराइलेक्ट्रॉनिक प्रतिकर्षण के कारण बंध लंबाई कम होती है। परिणामत: नाइट्रोजन में शृंखलन प्रवृत्ति दुर्बल होती है। इसके संयोजकता कोश में $d$ कक्षकों की अनुपस्थिति दूसरा कारक है जो इसके रसायन को प्रभावित करता है। इसकी सहसंयोजकता केवल 4 तक ही सीमित रहने के अलावा नाइट्रोजन $d\pi–p\pi$ बंध नहीं बना सकता जैसा कि भारी तत्व करते हैं, उदाहरणार्थ $R_3P=O$ तथा $R_3P=CH_2$ (R = ऐल्किल समूह)। फ़ॉस्फ़ोरस तथा आर्सेनिक संक्रमण तत्वों के साथ भी $d\pi–d\pi$ बंध बना सकते हैं, जब उनके $P(C_2H_5)_3$ तथा $As(C_6H_5)_3$ जैसे यौगिक लिगेन्डों के रूप में कार्य करते हैं।

**( i ) हाइड्रोजन के प्रति क्रियाशीलता**

वर्ग 15 के सभी तत्व $EH_3$ प्रकार के हाइड्राइड बनाते हैं, जहाँ E = N, P, As, Sb या Bi हो सकता है। इनके हाइड्राइडों के कुछ गुण सारणी 7.2 में दर्शाए गए हैं। हाइड्राइड उनके गुणों में नियमित क्रमिक परिवर्तन दर्शाते हैं। हाइड्राइडो का स्थायित्व $NH_3$ से $BiH_3$ तक घटता है जो कि उनकी बंध वियोजन एन्थैल्पी से प्रेक्षित किया जा सकता है। परिणामस्वरूप, हाइड्राइडों का अपचायी गुण बढ़ता है। अमोनिया केवल एक मृदु अपचायक है, जबकि $BiH_3$ प्रबलतम अपचायक है। क्षारकता भी इसी क्रम में घटती है–

$$NH_3 > PH_3 > AsH_3 > SbH_3 \geq BiH_3$$

नाइट्रोजन की उच्च विद्युत ऋणात्मकता तथा छोटे आकार के कारण अमोनिया ठोस एवं द्रव अवस्था में हाइड्रोजन आबंध बनाती है। यही कारण है कि इसके गलनांक और क्वथनांक $PH_3$ से अधिक होते हैं।

**सारणी 7.2– वर्ग 15 के तत्वों के हाइड्राइडों के गुण**

| गुण | $NH_3$ | $PH_3$ | $AsH_3$ | $SbH_3$ | $BiH_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| गलनांक/K | 195.2 | 139.5 | 156.7 | 185 | – |
| क्वथनांक/K | 238.5 | 185.5 | 210.6 | 254.6 | 290 |
| (E–H) आबंध दूरी/pm | 101.7 | 141.9 | 151.9 | 170.7 | – |
| HEH कोण (°) | 107.8 | 93.6 | 91.8 | 91.3 | – |
| $\Delta_f H^\ominus$/kJ $mol^{-1}$ | – 46.1 | 13.4 | 66.4 | 145.1 | 278 |
| $\Delta_{वियोजन} H^\ominus$(E–H)/kJ $mol^{-1}$ | 389 | 322 | 297 | 255 | – |



© NCERT not to be republished

### (ii) ऑक्सीजन के प्रति क्रियाशीलता

ये सभी तत्व दो प्रकार के ऑक्साइड– $E_2O_3$ तथा $E_2O_5$ बनाते हैं। तत्व की उच्च ऑक्सीकरण अवस्था का ऑक्साइड निम्न ऑक्सीकरण अवस्था के ऑक्साइड की तुलना में अधिक अम्लीय होता है। वर्ग में नीचे जाने पर अम्लीय गुण घटता है। नाइट्रोजन और फॉस्फोरस के $E_2O_3$ प्रकार के ऑक्साइड पूर्णतया अम्लीय हैं जबकि आर्सेनिक तथा ऐन्टिमनी के उभयधर्मी तथा बिस्मथ के प्रबल क्षारीय हैं।

### (iii) हैलोजन के प्रति क्रियाशीलता

इन तत्वों की अभिक्रियाओं में हैलाइडो की दो श्रेणियाँ– $EX_3$ तथा $EX_5$ बनती हैं। नाइट्रोजन के संयोजकता कोश में *d* कक्षकों की अनुपस्थिति के कारण यह पेंटाहैलाइड नहीं बनाता। पेन्टाहैलाइड ट्राईहैलाइडों की अपेक्षा अधिक सहसंयोजी होते हैं। नाइट्रोजन के अलावा इन सभी तत्वों के ट्राइहैलाइड स्थायी होते हैं। इस तथ्य का कारण है कि पेन्टाहैलाइड में +5 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित होती है जबकि ट्राईहैलाइडों में +3, चूँकि तत्वों की ध्रुवण क्षमता +3 ऑक्सीकण अवस्था की तुलना में +5 ऑक्सीकरण अवस्था में अधिक होती है अतः पेन्टाहैलाइडों में सहसंयोजन गुण अधिाक होता है। नाइट्रोजन के लिए केवल $NF_3$ ही स्थायी है। $BiF_3$ के अतिरिक्त सभी ट्राईहैलाइड मुख्य रूप से सहसंयोजी प्रकृति के होते हैं।

### (iv) धातुओं के प्रति क्रियाशीलता

यह सभी तत्व धातुओं के साथ अभिक्रिया करके द्विअंगी यौगिक बनाते हैं जिनमें यह –3 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं। जैसे $Ca_3N_2$ (कैल्शियम नाइट्राइड) $Ca_3P_2$ (कैल्शियम फॉस्फाइड) $Na_3As$ (सोडियम आर्सेनाइड) $Zn_3Sb_2$ (जिंक एन्टीमोनाइड) तथा $Mg_3Bi_2$ (मैग्नीशियम बिस्मथाइड)।

**उदाहरण 7.1** यद्यपि नाइट्रोजन +5 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाता है, लेकिन यह पेन्टाहैलाइड नहीं बनाता। कारण दीजिए।

**हल** नाइट्रोजन में n=2 है, जिसमें केवल *s* तथा *p* कक्षक हैं। इसमें सहसंयोजकता का चार से आगे प्रसार करने के लिए *d* कक्षक नहीं हैं। इसीलिए यह पेन्टाहैलाइड नहीं बनाता।

**उदाहरण 7.2** $PH_3$ का क्वथनांक $NH_3$ की अपेक्षा कम होता है। क्यों?

**हल** $NH_3$ की भाँति $PH_3$ अणु द्रव अवस्था में हाइड्रोजन बंध की सहायता से बंधित नहीं होते, इसी कारण $PH_3$ का क्वथनांक $NH_3$ से कम होता है।

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**7.1** P, As, Sb तथा Bi के ट्राईहैलाइडों से पेन्टाहैलाइड अधिक सहसंयोजी क्यों होते हैं?

**7.2** वर्ग 15 के तत्वों के हाइड्राइडों में $BiH_3$ सबसे प्रबल अपचायक क्यों है।



© NCERT not to be republished

## 7.2 डाइनाइट्रोजन

### विरचन

डाइनाइट्रोजन का व्यावसायिक उत्पादन वायु के द्रवीकरण तथा प्रभाजी आसवन से किया जाता है। पहले द्रव नाइट्रोजन (क्वथनांक 77.2K) आसवित होती है एवं ऑक्सीजन (क्वथनांक 90K) शेष रह जाती है।

प्रयोगशाला में डाइनाइट्रोजन बनाने के लिए अमोनियम क्लोराइड के जलीय विलयन की सोडियम नाइट्राइट के साथ अभिक्रिया कराई जाती है–

$$NH_4Cl(aq) + NaNO_2(aq) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(l) + NaCl\,(aq)$$

इस अभिक्रिया में थोड़ी मात्रा में NO तथा $HNO_3$ भी बनते हैं; इन अशुद्धियों को गैस को पौटैशियम डाइक्रोमेट युक्त सल्फ्यूरिक अम्ल के जलीय विलयन में से प्रवाहित कर दूर किया जा सकता है। इसे अमोनियम डाइक्रोमेट के तापीय अपघटन से भी प्राप्त किया जा सकता है।

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{\text{ताप}} N_2 + 4H_2O + Cr_2O_3$$

अति शुद्ध अवस्था में नाइट्रोजन सोडियम या बेरियम एजाइड के तापीय अपघटन से भी प्राप्त की जा सकती है।

$$Ba(N_3)_2 \rightarrow Ba + 3N_2$$

### गुण

डाइनाइट्रोजन एक रंगहीन, गंधहीन, स्वादहीन तथा अविषैली गैस है। नाइट्रोजन परमाणु के दो स्थायी समस्थानिक $^{14}N$ तथा $^{15}N$ हैं। इसकी जल में विलेयता बहुत कम है ($23.2\ cm^3$ प्रति लीटर जल, 273K ताप तथा 1 बार दाब पर) तथा हिमांक और क्वथनांक भी कम हैं (सारणी 7.1)।

N≡N बंध की उच्च बंध एन्थैल्पी के कारण डाइनाइट्रोजन कमरे के ताप पर काफी अक्रिय है। यद्यपि, ताप में वृद्धि के साथ क्रियाशीलता तेज़ी से बढ़ती है। उच्च ताप पर यह कुछ धातुओं के साथ सीधे संयुक्त होकर मुख्य रूप से आयनिक नाइट्राइडों तथा अधातुओं के साथ सहसंयोजक नाइट्राइडों को बनाती है। कुछ विशिष्ट अभिक्रियाएं हैं–

$$6Li + N_2 \xrightarrow{\text{ताप}} 2Li_3N$$

$$3Mg + N_2 \xrightarrow{\text{ताप}} Mg_3N_2$$

यह उत्प्रेरक की उपस्थिति में लगभग 773 K ताप पर यह हाइड्रोजन के साथ संयोजित होकर अमोनिया बनाती है (हाबर प्रक्रम)।

$$N_2(g) + 3H_2(g) \xrightleftharpoons{773\ K} 2NH_3(g);\ \Delta_f H^\ominus = -46.1\ kJmol^{-1}$$

डाइनाइट्रोजन, केवल अत्यधिक उच्च ताप (लगभग 2000 K) पर डाइऑक्सीजन के साथ संयोग कर नाइट्रिक ऑक्साइड, NO बनाती है।

$$N_2(g) + O_2(g) \xrightleftharpoons{\text{ताप}} 2NO(g)$$

### उपयोग

डाइनाइट्रोजन का मुख्य उपयोग अमोनिया तथा नाइट्रोजन युक्त अन्य औद्योगिक रसायनों (उदाहरण– कैल्सियम सायनेमाइड) के निर्माण में है। जहाँ अक्रिय वातावरण की आवश्यकता होती है; वहाँ भी इसका उपयोग होता है। (जैसे– लोहा और स्टील उद्योग, अभिक्रियाशील रसायनों के लिए अक्रिय तनुकारी) द्रव नाइट्रोजन का उपयोग जैविक पदार्थों एवं खाद्य सामग्री के लिए प्रशीतक के रूप में और क्रायोसर्जरी में होता है।





© NCERT not to be republished

**उदाहरण 7.3** सोडियम ऐज़ाइड के तापीय अपघटन की अभिक्रिया लिखिए।

**हल** सोडियम ऐज़ाइड तापीय अपघटन से डाइनाइट्रोजन गैस देता है।

$$2NaN_3 \rightarrow 2Na + 3N_2$$

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**7.3** $N_2$ कमरे के ताप पर कम क्रियाशील क्यों है?

## 7.3 अमोनिया

### विरचन

अमोनिया कम (सूक्ष्म) मात्राओं में वायु तथा मिट्टी में उपस्थित रहती है। जहाँ यह नाइट्रोजनयुक्त कार्बनिक पदार्थों के विघटन से बनती है उदाहरणार्थ–यूरिया

$$NH_2CONH_2 + 2H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3 \quad\quad 2NH_3 + H_2O + CO_2$$

छोटे स्तर पर अमोनिया, अमोनियम लवणों से प्राप्त होती है, जो कॉस्टिक सोडा या कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड से क्रिया करने पर विघटित हो जाते हैं।

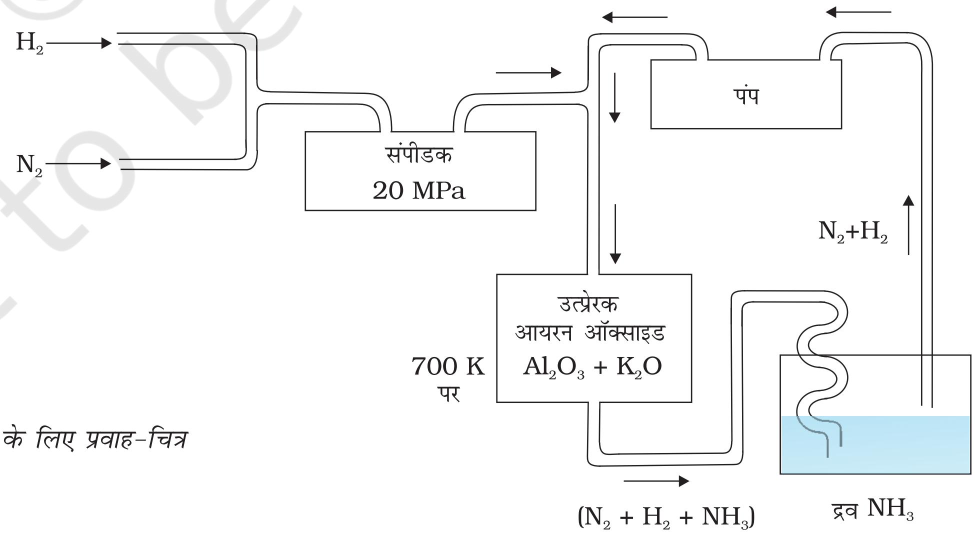
$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O + CaCl_2$$

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O + Na_2SO_4$$

व्यापक स्तर पर अमोनिया **हाबर प्रक्रम** द्वारा बनाई जाती है।

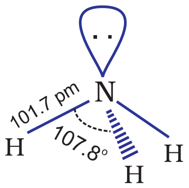
$$N_2(g) + 3H_2(g) \quad\quad 2NH_3(g); \quad \Delta_f H^\ominus = -46.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ले-शतैलिए सिद्धांत के अनुसार उच्च दाब अमोनिया निर्मित करने के लिए अनुकूल होता है। अमोनिया के उत्पादन के लिए अनुकूलतम परिस्थितियाँ $200 \times 10^5$ Pa (लगभग 200 वायुमंडलीय दाब, ~700 K ताप तथा थोड़ी मात्रा में $K_2O$ तथा $Al_2O_3$ युक्त आयरन ऑक्साइड जैसे उत्प्रेरक का उपयोग है, ताकि साम्य अवस्था प्राप्त करने की दर बढ़ाई जा सके। अमोनिया के उत्पादन के लिए प्रवाह-चित्र 7.1 में दर्शाया गया है।




*चित्र 7.1–अमोनिया उत्पादन के लिए प्रवाह-चित्र*

© NCERT not to be republished




**गुण**

अमोनिया एक तीखी गंधवाली, रंगहीन गैस है। इसका हिमांक तथा क्वथनांक क्रमश: 198.4 K तथा 239.7 K है। जल की भाँति ही द्रव और ठोस अवस्थाओं में यह हाइड्रोजन बंधों द्वारा बंधित होती है जिसके कारण इसके गलनांक व क्वथनांक के मान इसके अणु द्रव्यमान के आधार पर अपेक्षित मानों की अपेक्षा अधिक होते हैं। अमोनिया का अणु त्रिकोणीय पिरैमिडी है जिसके शीर्ष पर नाइट्रोजन परमाणु है। दर्शाए गए चित्र के अनुसार इसमें तीन आबंध युगल तथा एक एकाकी युगल है।

अमोनिया गैस जल में अत्यधिक विलेय है। $OH^-$ आयन बनने के कारण इसका जलीय विलयन दुर्बलत: क्षारीय है।

$$NH_3(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH^+_4(aq) + OH^-(aq)$$

यह अम्लों के साथ अमोनियम लवण बनाती है उदाहरणार्थ $NH_4Cl$, $(NH_4)_2SO_4$ इत्यादि। एक दुर्बल क्षार के रूप में यह कई धातुओं के लवणों के विलयनों से उनके हाइड्राक्साइडों (कुछ धातुओं के जलीय ऑक्साइडों) को अवक्षेपित करती है। जैसे—

$$ZnSO_4(aq) + 2NH_4OH(aq) \rightarrow Zn(OH)_2(s) + (NH_4)_2SO_4(aq)$$

(श्वेत अवक्षेप)

$$FeCl_3(aq) + NH_4OH(aq) \rightarrow Fe_2O_3.xH_2O(s) + NH_4Cl(aq)$$

(भूरा अवक्षेप)

अमोनिया अणु के नाइट्रोजन परमाणु पर एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युगल की उपस्थिति इसे लूइस क्षारक बनाती है। यह इलेक्ट्रॉन एकाकी युगल दान करके धातु आयनों के साथ बंध बनाता है। ऐसे संकुल यौगिकों के बनने का $Cu^{2+}$ तथा $Ag^+$ जैसे धातु आयनों को पहचानने में अनुप्रयोग है–

$$Cu^{2+}(aq) + 4\,NH_3(aq) \qquad [Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq)$$

(नीला) (गहरा नीला)

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$$

(रंगहीन) (श्वेत अवक्षेप)

$$AgCl(s) + 2NH_3(aq) \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl(aq)$$

(श्वेत अवक्षेप) (रंगहीन)

**उपयोग**

अमोनिया कई नाइट्रोजनी उर्वरकों के उत्पादन (अमोनियम नाइट्रेट, यूरिया, अमोनियम फ़ॉस्फ़ेट तथा अमोनियम सल्फेट) तथा कुछ अकार्बनिक यौगिकों के उत्पादन में उपयोग किया जाता है। जिनमें से नाइट्रिक अम्ल एक प्रमुख है। द्रव अमोनिया प्रशीतक के रूप में भी उपयोग में आती है।

© NCERT not to be republished

**उदाहरण 7.4** $NH_3$ लूइस क्षारक की तरह व्यवहार क्यों करती है?

**हल** अमोनिया में नाइट्रोजन परमाणु पर एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युगल प्रदान करने के लिए उपलब्ध है इसलिए यह लूइस क्षारक की तरह व्यवहार करती है।

### पाठ्यनिहित प्रश्न

**7.4** अमोनिया की लब्धि को बढ़ाने के लिए आवश्यक स्थितियों का वर्णन कीजिए।

**7.5** $Cu^{2+}$ विलयन के साथ अमोनिया कैसे क्रिया करती है?

## 7.4 नाइट्रोजन के ऑक्साइड

नाइट्रोजन विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं के अनेक ऑक्साइड बनाती है। इन ऑक्साइडों के नाम, सूत्र, विरचन तथा भौतिक रंग-रूप सारणी 7.3 में दिए गए हैं। ऑक्साइडों की मुख्य लूइस डॉट अनुनाद संरचनाएं तथा आबंध प्राचलों को सारणी 7.4 में दिया गया है।

**सारणी 7.3– नाइट्रोजन के ऑक्साइड**

| नाम | सूत्र | नाइट्रोजन की ऑक्सीकरण अवस्था | बनाने की सामान्य विधियाँ | भौतिक रंग-रूप तथा रासायनिक प्रकृति |
|---|---|---|---|---|
| डाइनाइट्रोजन ऑक्साइड (नाइट्रोजन (I) ऑक्साइड) | $N_2O$ | + 1 | $NH_4NO_3 \xrightarrow{\text{ताप}} N_2O + 2H_2O$ | रंगहीन गैस, उदासीन |
| नाइट्रोजन मोनोक्साइड (नाइट्रोजन (II) ऑक्साइड) | NO | + 2 | $2NaNO_2 + 2FeSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2NaHSO_4 + 2H_2O + 2NO$ | रंगहीन गैस, उदासीन |
| डाइनाइट्रोजन ट्राइऑक्साइड (नाइट्रोजन (III) ऑक्साइड) | $N_2O_3$ | + 3 | $2NO + N_2O_4 \xrightarrow{250\,K} 2N_2O_3$ | नीला ठोस, अम्लीय |
| नाइट्रोजन डाइऑक्साइड (नाइट्रोजन (IV) ऑक्साइड) | $NO_2$ | + 4 | $2Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{673\,K} 4NO_2 + 2PbO$ | भूरी गैस, अम्लीय |
| डाइनाइट्रोजन टेट्राऑक्साइड (नाइट्रोजन (IV) ऑक्साइड) | $N_2O_4$ | + 4 | $2NO_2 \underset{\text{ताप}}{\overset{\text{ठंडा}}{\rightleftharpoons}} N_2O_4$ | रंगहीन ठोस/द्रव, अम्लीय |
| डाइनाइट्रोजन पेन्टाऑक्साइड (नाइट्रोजन (V) ऑक्साइड) | $N_2O_5$ | +5 | $4HNO_3 + P_4O_{10} \rightarrow 4HPO_3 + 2N_2O_5$ | रंगहीन ठोस, अम्लीय |

© NCERT not to be republished

## 7.5 नाइट्रिक अम्ल

नाइट्रोजन $H_2N_2O_2$ (हाइपोनाइट्रस अम्ल) $HNO_2$ (नाइट्रस अम्ल), $HNO_3$ (नाइट्रिक अम्ल) जैसे ऑक्सो अम्ल बनाती है। इनमें $HNO_3$ सबसे महत्वपूर्ण है।

### विरचन

प्रयोगशाला में, नाइट्रिक अम्ल, काँच के रिटॉर्ट (भभका) में सांद्र $H_2SO_4$ तथा $NaNO_2$ अथवा $KNO_3$ को गर्म करके प्राप्त किया जाता है।

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HNO_3$$

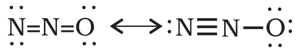
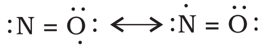
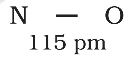
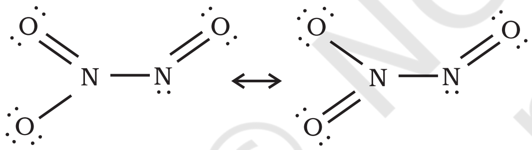
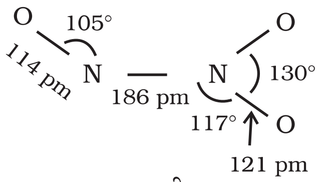
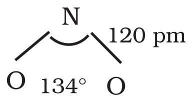
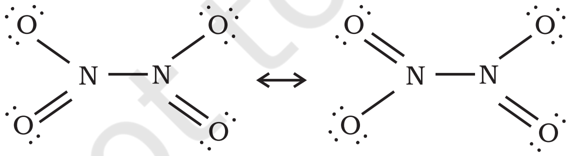
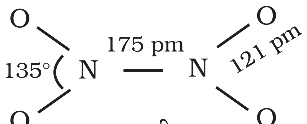
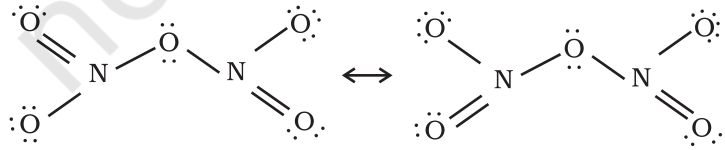
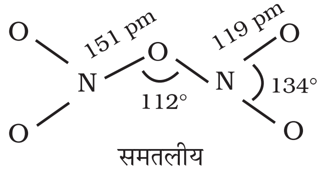
व्यापक स्तर पर यह मुख्यतः ओस्टवाल्ड प्रक्रम द्वारा बनाया जाता है।

यह विधि अमोनिया ($NH_3$) के वायुमंडलीय ऑक्सीजन द्वारा उत्प्रेरकीय ऑक्सीकरण पर आधारित है।

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \xrightarrow[500\,K,\ 9\,bar]{Pt/Rh\ \text{गॉज उत्प्रेरक}} 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

(वायु से)

**सारणी 7.4– नाइट्रोजन के ऑक्साइडों की संरचना**

| सूत्र | अनुनाद संरचनाएं | आबंध प्राचल |
|---|---|---|
| $N_2O$ |  | रैखिक |
| NO |  |   |
| $N_2O_3$ |  |   समतलीय |
| $NO_2$ | |   कोणीय |
| $N_2O_4$ |  |   समतलीय |
| $N_2O_5$ |  |   समतलीय |

**उदाहरण 7.5** $NO_2$ द्वितयीकृत क्यों होती है?

**हल** $NO_2$ में संयोजकता इलेक्ट्रॉन विषम संख्या में होते हैं। यह एक प्रारूपी विषम इलेक्ट्रॉन अणु की तरह व्यवहार करती है। द्वितयन होने पर यह स्थायी $N_2O_4$ अणु में परिवर्तित हो जाती है; जिसमें इलेक्ट्रॉनों की संख्या सम है।

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**7.6** $N_2O_5$ में नाइट्रोजन की सहसंयोजकता क्या है?

इस प्रकार निर्मित नाइट्रिक ऑक्साइड ऑक्सीजन के साथ संयोग कर $NO_2$ देती है।

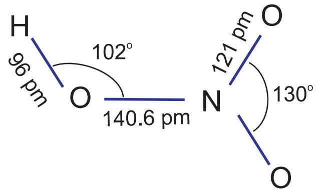
$$2NO(g) + O_2(g) \quad 2NO_2(g)$$

निर्मित नाइट्रोजन डाइऑक्साइड पानी में घुलकर $HNO_3$ देती है।

$$3NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2HNO_3(aq) + NO(g)$$

निर्मित NO पुन: चक्रित की जाती है तथा जलीय $HNO_3$ को आसवन द्वारा लगभग 68% द्रव्यमान तक सांद्रित किया जा सकता है। सांद्र $H_2SO_4$ द्वारा निर्जलीकरण से इसे 98% तक सांद्रित किया जा सकता है।

### गुण




यह एक रंगहीन द्रव है (हिमांक 231.4 K तथा क्वथनांक 355.6 K)। प्रयोगशाला कोटि के नाइट्रिक अम्ल में $HNO_3$ 68% द्रव्यमान होता है तथा इसका विशिष्ट घनत्व 1.504 होता है। गैसीय अवस्था में, $HNO_3$ की संरचना समतलीय है जैसा कि चित्र में दिखाया गया है।

जलीय विलयन में नाइट्रिक अम्ल प्रबल अम्ल की तरह व्यवहार करता है तथा हाइड्रोनियम और नाइट्रेट आयन देता है।

$$HNO_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

सांद्र नाइट्रिक अम्ल प्रबल ऑक्सीकारक है तथा सोना एवं प्लेटिनम जैसी उत्कृष्ट धातुओं को छोड़कर अधिकतर धातुओं के साथ अभिक्रिया करता है। ऑक्सीकरण के उत्पाद अम्ल की सांद्रता, ताप तथा ऑक्सीकृत होने वाले पदार्थ की प्रकृति पर निर्भर करते हैं।

$$3Cu + 8\,HNO_3 \text{ (तनु)} \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$Cu + 4HNO_3 \text{ (सांद्र)} \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2\,H_2O$$

जिंक तनु नाइट्रिक अम्ल के साथ क्रिया करने पर $N_2O$ तथा सांद्र अम्ल के साथ $NO_2$ देता है।

$$4Zn + 10HNO_3 \text{ (तनु)} \rightarrow 4\,Zn(NO_3)_2 + 5H_2O + N_2O$$

$$Zn + 4HNO_3 \text{ (सांद्र)} \rightarrow Zn(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2$$

कुछ धातुएं (जैसे Cr, Al) सांद्र नाइट्रिक अम्ल में विलेय नहीं होती। क्योंकि धातु की सतह पर ऑक्साइड की पतली अक्रिय परत बन जाती है। सांद्र अधातुओं एवं उनके यौगिकों को भी आक्सीकृत करता है। आयोडीन आयोडिक अम्ल में, कार्बन कार्बन डाइआक्साइड में, सल्फर सल्फ्यूरिक अम्ल में तथा फ़ॉस्फ़ोरस फ़ॉस्फ़ोरिक अम्ल में आक्सीकृत होता है।

$$I_2 + 10HNO_3 \rightarrow 2HIO_3 + 10\,NO_2 + 4H_2O$$

$$C + 4HNO_3 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 4NO_2$$

© NCERT not to be republished

$$S_8 + 48HNO_3 \rightarrow 8H_2SO_4 + 48NO_2 + 12H_2O$$
$$P_4 + 20HNO_3 \rightarrow 4H_3PO_4 + 20\,NO_2 + 4H_2O$$

**भूरी-वलय परीक्षण**

नाइट्रेटों के लिए सुपरिचित भूरा वलय परीक्षण $Fe^{2+}$ आयनों की नाइट्रेटों को नाइट्रिक ऑक्साइड में अपचित करने की क्षमता पर निर्भर करता है, जो $Fe^{2+}$ से अभिक्रिया कर भूरे रंग का संकुल बनाता है। यह परीक्षण सामान्यतया नाइट्रेट आयन युक्त जलीय विलयन में तनु फेरस सल्फेट विलयन मिलाने के पश्चात सावधानीपूर्वक परखनली की दीवार के सहारे सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल मिलाकर किया जाता है। विलयन तथा सल्फ्यूरिक अम्ल अंतरापृष्ठ पर एक भूरी वलय का बनना विलयन में नाइट्रेट आयन की उपस्थिति का संकेत करता है।

$$NO_3^- + 3Fe^{2+} + 4H^+ \rightarrow NO + 3Fe^{3+} + H_2O$$
$$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + NO \rightarrow [Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+} + H_2O$$
(भूरा)

**उपयोग**

नाइट्रिक अम्ल का प्रमुख उपयोग उर्वरकों के लिए अमोनियम नाइट्रेट बनाने तथा विस्फोटक एवं पायरों तकनीक में प्रयुक्त होने वाले अन्य नाइट्रेटों के उत्पादन में है। यह नाइट्रोग्लिसरीन, ट्राइनाइट्रोटालुइन तथा अन्य कार्बनिक नाइट्रो यौगिकों के विरचन में भी प्रयुक्त होता है। इसके अन्य प्रमुख उपयोग स्टेनलैस स्टील के अम्लोपचार, धातुओं के निक्षारण और रॉकेट ईंधनों में ऑक्सीकारक के रूप में हैं।

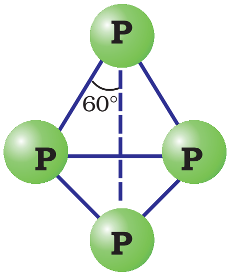
## 7.6 फ़ॉस्फ़ोरस के अपररूप

**श्वेत फ़ॉस्फ़ोरस**

एक पारभासी श्वेतमोमी ठोस है। यह विषैला, जल में अविलेय परंतु कार्बन डाइसल्फाइड में विलेय होता है तथा अँधेरे में दीप्त होता है (रसोसंदीप्ति)।

अक्रिय वायुमंडल में यह उबलते हुए NaOH विलयन में घुलकर $PH_3$ देता है।

$$P_4 + 3NaOH + 3H_2O \rightarrow PH_3 + 3NaH_2PO_2$$
(सोडियम हाइपोफॉस्फाइट)



*चित्र 7.2– श्वेत फ़ॉस्फ़ोरस*

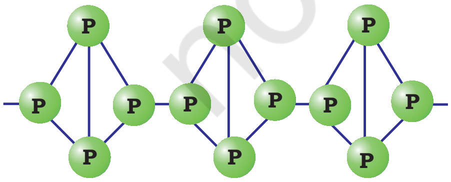
$P_4$ अणुओं में कोणीय तनाव के कारण, जिनमें कोण केवल 60° का है, श्वेत फ़ॉस्फ़ोरस कम स्थायी है तथा सामान्य परिस्थितियों में दूसरी ठोस प्रावस्थाओं से अधिक क्रियाशील होता है। यह वायु में तेजी से आग पकड़कर $P_4O_{10}$ के सघन श्वेत धूम देता है

$$P_4 + 5O_2 \rightarrow P_4O_{10}$$

यह विविक्त चतुष्फलकीय $P_4$ अणुओं से बना होता है जैसा चित्र 7.2 में दिखाया गया है।

**लाल फ़ॉस्फ़ोरस**

श्वेत फ़ॉस्फ़ोरस को जब अक्रिय वातावरण में 573K ताप पर कई दिनों तक गर्म करने पर प्राप्त होता है। जब लाल फ़ॉस्फ़ोरस को उच्च दाब पर गर्म किया जाता है तो काले फ़ॉस्फ़ोरस के प्रावस्थाओं की श्रेणियाँ प्राप्त होती हैं। लाल फ़ॉस्फ़ोरस लोहे-जैसी धूसर चमक वाला होता है। यह गन्धहीन, अविषैला तथा जल एवं कार्बन डाइसल्फाइड में अविलेय है। रासायनिक रूप से लाल फ़ॉस्फ़ोरस, श्वेत फ़ॉस्फ़ोरस की तुलना में बहुत कम क्रियाशील होता है। यह अँधेरे में दीप्त नहीं होता। यह बहुलकी होता है जिसमें $P_4$ चतुष्फलक शृंखला के रूप में एक-दूसरे से जुड़े रहते हैं जैसा चित्र 7.3 में दिखाया गया है।


*चित्र 7.3– लाल फ़ॉस्फ़ोरस*

## 7.7 फ़ॉस्फ़ीन

**काला फ़ॉस्फ़ोरस**

काले फ़ॉस्फ़ोरस के दो रूप होते हैं, $\alpha$–काला फ़ॉस्फ़ोरस तथा $\beta$–काला फ़ॉस्फ़ोरस। लाल फ़ॉस्फ़ोरस को 803 K पर, बन्द नलिका में गर्म करने पर $\alpha$–काला फ़ॉस्फ़ोरस बनता है। इसे वायु में उर्ध्वपातित किया जा सकता है तथा इसके क्रिस्टल अपारदर्शी, एकनताक्ष या त्रिसमनताक्ष होते हैं। यह वायु में आक्सीकृत नहीं होता। $\beta$–काला फ़ॉस्फ़ोरस श्वेत फ़ॉस्फ़ोरस को 473 K ताप तथा उच्च दाब पर गर्म करके बनाया जाता है। यह वायु में 673 K तक नहीं जलता।

**विरचन**

फ़ॉस्फ़ीन, कैल्सियम फ़ॉस्फ़ाइड की जल या तनु HCl से अभिक्रिया द्वारा बनाई जाती है।

$$Ca_3P_2 + 6H_2 \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

$$Ca_3P_2 + 6HCl \rightarrow 3CaCl_2 + 2PH_3$$

प्रयोगशाला में, यह श्वेत फ़ॉस्फ़ोरस को $CO_2$ का अक्रिय वातावरण में सांद्र कॉस्टिक सोडा विलयन के साथ गर्म करके बनाई जाती है।

$$P_4 + 3NaOH + 3H_2O \rightarrow PH_3 + \underset{\text{(सोडियम हाइपोफॉस्फाइट)}}{3NaH_2PO_2}$$

शुद्ध अवस्था में यह अज्वलनशील होती है लेकिन $P_2H_4$ या $P_4$ के वाष्पों की उपस्थिति के कारण यह ज्वलनशील हो जाती है। अशुद्धियों से शुद्ध करने के लिए, इसे HI में अवशोषित किया जाता है। जिससे फास्फोनियम आयोडाइड ($PH_4I$) बन जाए जो KOH से अभिक्रिया कराने पर फॉस्फीन दे देता है।

$$PH_4I + KOH \rightarrow KI + H_2O + PH_3$$

**गुण**

यह एक रंगहीन, सड़ी मछली के समान गंध वाली अत्यंत विषैली गैस है। यह $HNO_3$, $Cl_2$ तथा $Br_2$ जैसे आक्सीकारकों के वाष्पों की अतिसूक्ष्म मात्रा के संपर्क में आने पर विस्फोटित होती है।

यह जल में आंशिक रूप से विलेय है। $PH_3$ का जलीय विलयन प्रकाश की उपस्थिति में विघटित होकर लाल फ़ॉस्फ़ोरस तथा $H_2$ देता है। कॉपर सल्फेट या मरक्यूरिक क्लोराइड विलयन द्वारा अवशोषित करने पर संगत फॉस्फाइड प्राप्त होते हैं।

$$3CuSO_4 + 2PH_3 \rightarrow Cu_3P_2 + 3H_2SO_4$$

$$3HgCl_2 + 2PH_3 \rightarrow Hg_3P_2 + 6HCl$$

फ़ॉस्फ़ोरस अमोनिया की तरह दुर्बल क्षारकीय है तथा अम्लों के साथ फॉस्फोनियम यौगिक देती है, उदाहरणार्थ–

$$PH_3 + HBr \rightarrow PH_4Br$$

**उपयोग**

फ़ॉस्फ़ीन का स्वतः स्फूर्त दहन का तकनीकी रूप से उपयोग **होम्ज सिग्नलों** में किया जाता है। कैल्सियम कार्बाइड तथा कैल्सियम फ़ॉस्फ़ाइड के पात्रों को छेदित करके समुद्र में फेंक दिया जाता है जिससे गैसें उत्पन्न होती हैं, जलती हैं और संकेत के रूप में कार्य करती हैं। यह **धूमपट** में भी प्रयुक्त होती हैं।





© NCERT not to be republished

**उदाहरण 7.6** किस तरह से यह सिद्ध कर सकते हैं कि $PH_3$ की प्रकृति क्षारकीय है?

**हल** $PH_3$ HI जैसे अम्लों से क्रिया करता है जिससे $PH_4I$ बनता है जो यह दर्शाता है कि इसकी प्रकृति क्षारकीय है।

$$PH_3 + HI \rightarrow PH_4I$$

फ़ॉस्फ़ोरस परमाणु पर एकाकी युगल की उपस्थिति के कारण $PH_3$ उपरोक्त अभिक्रिया में लूइस क्षारक की तरह कार्य कर रही है।

**पाठ्यनिहित प्रश्न**

**7.7** (a) $PH_3$ से $PH_4^+$ का आबंध कोण अधिक है। क्यों?

(b) जब $PH_3$ अम्ल से अभिक्रिया करता है तो क्या बनता है?

**7.8** क्या होता है जब श्वेत फ़ॉस्फ़ोरस को $CO_2$ के अक्रिय वातावरण में सांद्र कॉस्टिक सोडा विलयन के साथ गर्म करते हैं?

## 7.8 फ़ॉस्फ़ोरस के हैलाइड

फ़ॉस्फ़ोरस दो प्रकार के हैलाइड बनाता है–

$PX_3$ (X= F, Cl, Br, I) तथा $PX_5$ (X=F, Cl, Br)।

### 7.8.1 फ़ॉस्फ़ोरस ट्राईक्लोराइड

**विरचन**

यह श्वेत फ़ॉस्फ़ोरस पर शुष्क क्लोरीन प्रवाहित करने से प्राप्त होता है

$$P_4 + 6Cl_2 \rightarrow 4PCl_3$$

यह थायोनिल क्लोराइड की अभिक्रिया श्वेत फ़ॉस्फ़ोरस के साथ करने से भी प्राप्त किया जाता है।

$$P_4 + 8SOCl_2 \rightarrow 4PCl_3 + 4SO_2 + 2S_2Cl_2$$

**गुण**

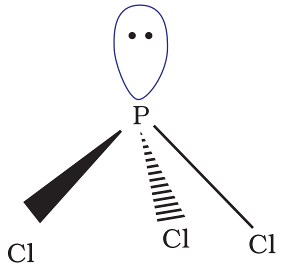
यह रंगहीन तैलीय द्रव है तथा नमी की उपस्थिति में जल अपघटित हो जाता है।

$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

यह $CH_3COOH$, $C_2H_5OH$ जैसे –OH समूह युक्त कार्बनिक यौगिकों से क्रिया करता है

$$3CH_3COOH + PCl_3 \rightarrow 3CH_3COCl + H_3PO_3$$

$$3C_2H_5OH + PCl_3 \rightarrow 3C_2H_5Cl + H_3PO_3$$




इसकी आकृति पिरैमिडी है जैसा यहाँ चित्र में दिखाया है जिसमें फ़ॉस्फ़ोरस $SP^3$ संकरित है।

### 7.8.2 फ़ॉस्फ़ोरस पेन्टाक्लोराइड

**विरचन**

फ़ॉस्फ़ोरस पेन्टाक्लोराइड श्वेत फॉस्फोरस की शुष्क क्लोरीन के आधिक्य में अभिक्रिया से बनता है।

$$P_4 + 10Cl_2 \rightarrow 4PCl_5$$

इसे फ़ॉस्फ़ोरस पर $SO_2Cl_2$ की क्रिया द्वारा भी बनाया जा सकता है।

$$P_4 + 10SO_2Cl_2 \rightarrow 4PCl_5 + 10SO_2$$

**गुण**

$PCl_5$ एक हलका पीत-श्वेत पाउडर है तथा नम वायु में यह जल अपघटित होकर $POCl_3$ देता है और अंततः फॉस्फोरिक अम्ल में परिवर्तित हो जाता है।

$$PCl_5 + H_2O \rightarrow POCl_3 + 2HCl$$

$$POCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 3HCl$$

गर्म करने पर यह उर्ध्वपातित होता है परन्तु अधिक गर्म करने से वियोजित हो जाता है।

$$PCl_5 \xrightarrow{\text{ताप}} PCl_3 + Cl_2$$

यह –OH समूह युक्त कार्बनिक यौगिकों के साथ अभिक्रिया करके उन्हें क्लोरो व्युत्पन्नों में परिवर्तित कर देता है।

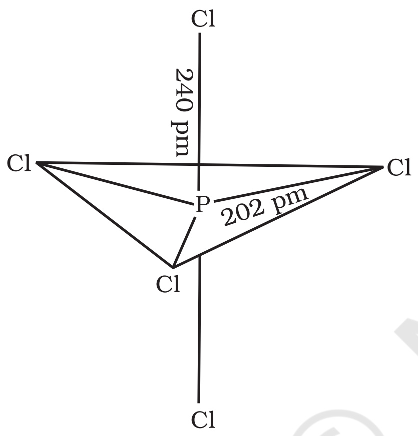
$$C_2H_5OH + PCl_5 \rightarrow C_2H_5Cl + POCl_3 + HCl$$

$$CH_3COOH + PCl_5 \rightarrow CH_3COCl + POCl_3 + HCl$$

सूक्ष्म विभाजित धातुएं $PCl_5$ के साथ गरम करने पर संगत क्लोराइड बनाती हैं।

$$2Ag + PCl_5 \rightarrow 2AgCl + PCl_3$$

$$Sn + 2PCl_5 \rightarrow SnCl_4 + 2PCl_3$$




इसका उपयोग कुछ कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण में किया जाता है उदाहरणार्थ– $C_2H_5Cl$, $CH_3COCl$

द्रव तथा गैसीय प्रावस्थाओं में इसकी संरचना त्रिसमनताक्ष द्विपिरैमिडी होती है जैसा यहाँ दर्शाया गया है।

तीनों निरक्षीय (equatorial) P–Cl आबंध समतुल्य हैं।

जबकि दो अक्षीय आबंध (axial) निरक्षीय बंधों से बड़े हैं। इसका मुख्य कारण यह है कि निरक्षीय आबंध युगलों की तुलना में अक्षीय (axial) आबंध युगलों पर अधिक प्रतिकर्षण होता है।

**उदाहरण 7.7** $PCl_3$ नमी में धूम क्यों देता है?

**हल** नमी की उपस्थिति में $PCl_3$ जल-अपघटित होकर HCl के धूम देता है।

$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

**उदाहरण 7.8** क्या $PCl_5$ के पाँचों आबंध समतुल्य हैं? अपने उत्तर की पुष्टि कीजिए।

**हल** $PCl_3$ की त्रिकोणीय द्विपिरैमिडी संरचना है। इनके तीनों निरक्षीय (equatorial) P-Cl आबंध समान हैं। परंतु दो अक्षीय आबंध भिन्न हैं तथा निरक्षीय आबंधों से बड़े हैं।

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**7.9** क्या होता है जब $PCl_5$ को गर्म करते हैं?

**7.10** $PCl_5$ की जल से अभिक्रिया का संतुलित समीकरण लिखिए।



2022-23

## 7.9 फ़ॉस्फ़ोरस के ऑक्सोअम्ल

फ़ॉस्फ़ोरस अनेक ऑक्सो अम्ल बनाता है। फ़ॉस्फ़ोरस के महत्वपूर्ण ऑक्सोअम्ल सूत्र, बनाने की विधि तथा उनकी संरचनाओं में उपस्थित कुछ अभिलक्षणिक आबंधों को सारणी 7.5 में दिया गया है। ऑक्सोअम्लों के संघटन $H_2O$ अणु अथवा O-परमाणु के ग्रहण करने या त्यागने की दृष्टि से परस्पर संबंधित होते हैं। कुछ महत्वपूर्ण ऑक्सोअम्लों की संरचनाएं चित्र 7.4 में दी गई हैं –

सारणी 7.5– फ़ॉस्फ़ोरस के ऑक्सोअम्ल

| नाम | सूत्र | फ़ॉस्फ़ोरस की आक्सीकरण अवस्था | अभिलक्षणिक आबंध तथा उनकी संख्या | विरचन |
|---|---|---|---|---|
| हाइपोफ़ॉस्फ़ोरस (फ़ॉस्फ़ीनीक) | $H_3PO_2$ | + 1 | एक P-OH<br>दो P-H<br>एक P=O | श्वेत $P_4$ + क्षार |
| ऑर्थो फ़ॉस्फ़ोरस (फ़ॉस्फ़ोनिक) | $H_3PO_3$ | + 3 | दो P-OH<br>एक P-H<br>एक P=O | $P_2O_3 + H_2O$ |
| पायराफ़ॉस्फ़ोरस | $H_4P_2O_5$ | + 3 | चार P-OH<br>एक P–O–P | $PCl_3 + H_3PO_3$ |
| हाइपोफ़ॉस्फ़ोरिक | $H_4P_2O_6$ | + 4 | चार P-OH<br>दो P=O<br>एक P–P | लाल $P_4$ + क्षार |
| आर्थोफ़ॉस्फ़ोरिक | $H_3PO_4$ | + 5 | तीन P-OH<br>एक P=O | $P_4O_{10}+H_2O$ |
| पायरो फ़ॉस्फ़ोरिक | $H_4P_2O_7$ | + 5 | चार P-OH<br>दो P=O<br>एक P–O–P | गर्म फ़ॉस्फ़ोरिक अम्ल |
| मेटाफ़ॉस्फ़ोरिक* | $(HPO_3)_n$ | + 5 | तीन P-OH<br>तीन P=O<br>तीन P–O–P | फ़ॉस्फ़ोरस अम्ल + $Br_2$, बन्द नली में गर्म |

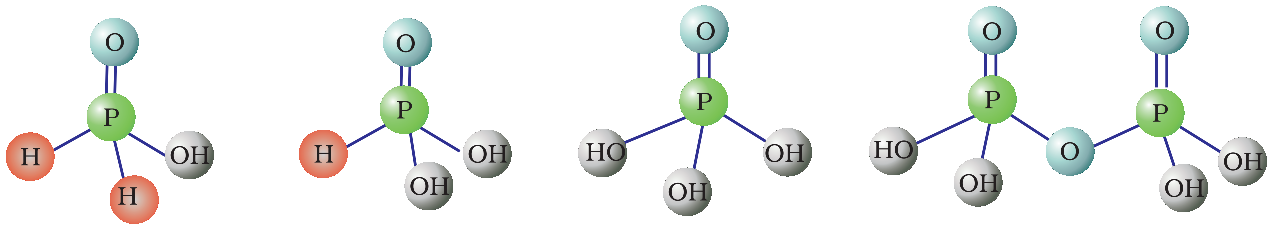
* *केवल बहुलकी रूप में अस्तित्व* $(HPO_3)_3$ *के अभिलक्षणिक आबंध सारणी में दिए गए हैं।*

ऑक्सोअम्लों में फ़ॉस्फ़ोरस अन्य परमाणुओं द्वारा चतुष्फलकीय रूप से घिरा रहता है। सभी अम्लों में कम-से-कम एक P=O आबंध तथा एक P-OH आबंध होता है। उन आक्सोअम्लों में, जिनमें फ़ॉस्फ़ोरस की निम्न आक्सीकरण अवस्था (+5 से कम) होती है, P = O तथा P–OH आबंधों के अतिरिक्त या तो P-P (जैसे $H_2P_2O_6$ में) या P–H (जैसे $H_3PO_2$ में) आबंध होते हैं, परंतु दोनों नहीं। फ़ॉस्फ़ोरस की +3 ऑक्सीकरण अवस्था वाले इन अम्लों की प्रवृत्ति, उच्च या निम्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं में असमानुपातित होने वाली होती है। उदाहरण के लिए आर्थोफ़ॉस्फ़ोरस अम्ल (या फ़ॉस्फ़ोरसअम्ल) गर्म करने पर असमानुपातित होकर आर्थोफ़ॉस्फ़ोरिक अम्ल (या फ़ॉस्फ़ोरिकअम्ल) तथा फ़ॉस्फ़ीन देता है।

$$4H_3PO_3 \rightarrow 3H_3PO_4 + PH_3$$



© NCERT not to be republished

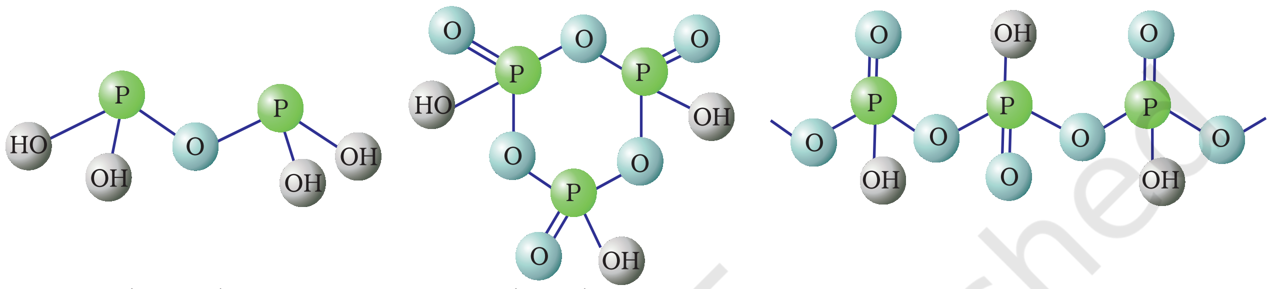


$H_3PO_2$
हाइपोफास्फोरस अम्ल

$H_3PO_3$
आर्थोफॉस्फोरस अम्ल

$H_3PO_4$
आर्थोफॉस्फोरिक अम्ल

$H_4P_2O_7$
पायरोफॉस्फोरिक अम्ल



$(H_4P_2O_5)$
पायरोफास्फोरस

$(HPO_3)_3$
साइक्लोट्राइमेटाफ़ॉस्फ़रिक अम्ल

$(HPO_3)_3$
पॉलीमेटाफॉस्फोरिक अम्ल

*चित्र 7.4– फ़ॉस्फ़ोरस के कुछ प्रमुख आक्सोअम्लों की संरचनाएँ*

वह अम्ल जिनमें P–H आबंध होते हैं, प्रबल अपचायक गुण वाले होते हैं। इसीलिए हाइपो फ़ॉस्फ़ोरस अम्ल में दो P–H आबंध होने के कारण यह एक अच्छा अपचायक है तथा ये उदाहरण के लिए $AgNO_3$ को धात्विक चाँदी में अपचित कर देता है।

$$4\,AgNO_3 + 2H_2O + H_3PO_2 \rightarrow 4Ag + 4HNO_3 + H_3PO_4$$

ये P–H आबंध आयनीकृत होकर $H^+$ नहीं देते तथा क्षारकता में कोई भूमिका नहीं निभाते। केवल वे ही हाइड्रोजन परमाणु आयनन योग्य होते हैं। जो और क्षारकता उत्पन्न करते हैं। P–OH आबंध में ऑक्सीजन के साथ जुड़े रहते हैं। इसलिए $H_3PO_3$ तथा $H_3PO_4$ क्रमशः द्विक्षारकीय और त्रिक्षारकीय हैं; क्योंकि $H_3PO_3$ की संरचना में दो P-OH आबंध तथा $H_3PO_4$ तीन आबंध होते हैं।

**उदाहरण 7.9** आप $H_3PO_2$ की संरचना के आधार पर इसका अपचायक व्यवहार कैसे स्पष्ट कर सकते हैं?

**हल** $H_3PO_2$ में, दो H परमाणु P परमाणु से सीधे आबंधित होते हैं जो इस अम्ल को अपचायक गुण देते हैं।

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**7.11** $H_3PO_4$ की क्षारकता क्या है?

**7.12** क्या होता है जब $H_3PO_3$ को गरम करते हैं?

© NCERT not to be republished

## 7.10 वर्ग 16 के तत्व

आवर्त सारणी के वर्ग 16 के सदस्य हैं – ऑक्सीजन, सल्फर, सिलीनियम, टेल्यूरियम, पोलोनियम तथा लिवरमोरियम निहित हैं। यह कभी-कभी केल्कोजौन समूह की तरह जाना जाता है। यह नाम, ब्रास के लिए ग्रीक भाषा के शब्द से व्युत्पन्न हुआ है तथा सल्फर एवं इसके समवंशियों का कॉपर के साथ संगुणन होने की ओर इंगित करता है। अधिकांश कॉपर खनिजों में या तो ऑक्सीजन अथवा सल्फर और बहुधा वर्ग के अन्य सदस्य पाए जाते हैं।

### 7.10.1 उपलब्धता

पृथ्वी पर सभी तत्वों में से ऑक्सीजन सबसे अधिक प्रचुरता में पाई जाती है। भूपर्पटी के द्रव्यमान का लगभग 46.6% ऑक्सीजन के द्वारा निर्मित है। शुष्क वायु में आयतन के अनुसार 20.946% ऑक्सीजन होती है।

हालाँकि भूपर्पटी में सल्फर की उपलब्धता केवल 0.03 से 0.1% है, संयुक्त अवस्था में सल्फर मुख्यतया सल्फेटों के रूप में *जिप्सम* $CaSO_4.2H_2O$, *एप्सम लवण* $MgSO_4.7H_2O$, *बेराइट* $BaSO_4$ तथा सल्फाइडों के रूप में *गेलेना* PbS, यशद ब्लैंड ZnS, *कॉपर पाइरॉइट* $CuFeS_2$ में पाई जाती है। सल्फर की सूक्ष्म मात्रा ज्वालामुखी में हाइड्रोजन सल्फाइड के रूप में पाई जाती है। कार्बनिक पदार्थों; जैसे— अंडे, प्रोटीन, लहसुन, प्याज़, सरसों, बाल तथा ऊन में सल्फर होती है।

सिलीनियम तथा टेल्यूरियम सल्फाइड अयस्कों में धातु सेलेनाइडों तथा टेलुराइडों के रूप में पाए जाते हैं। पोलोनियम प्रकृति में थोरियम तथा यूरेनियम खनिजों के विघटन उत्पाद के रूप में पाया जाता है। लिवरमोरियम एक संश्लेषित रेडियोसक्रिय तत्व है। इसका संकेत Lv, परमाणु संख्या 116, परमाण्विक द्रव्यमान 292 $gmol^{-1}$ तथा इलेक्ट्रॉनिक विन्यास [Rn] $5f^{14}\,6d^{10}\,7s^2\,7p^4$ है। Lv को केवल अल्प मात्रा में ही बनाया जा सका है तथा इसकी अर्धायु भी अति अल्प है (सेकेंड का भी छोटा अंश)। इस कारण से इसके गुणों का अध्ययन नहीं हो सका है।

यहाँ लिवरमोरियम को छोड़कर वर्ग 16 के अन्य तत्वों के महत्वपूर्ण परमाण्विक एवं भौतिक गुण तथा इलेक्ट्रॉनिक विन्यास सारणी 7.6 में दिए गए हैं। कुछ परमाण्विक भौतिक तथा रासायनिक गुणों और उनकी प्रवृत्तियों की विवेचना नीचे की गई है।

**सारणी 7.6– वर्ग 16 के तत्वों के कुछ भौतिक गुण**

| गुण | O | S | Se | Te | Po |
|---|---|---|---|---|---|
| परमाणु क्रमांक | 8 | 16 | 34 | 52 | 84 |
| परमाण्विक द्रव्यमान/g $mol^{-1}$ | 16.00 | 32.06 | 78.96 | 127.60 | 210.00 |
| इलेक्ट्रॉनिक विन्यास | [He]$2s^22p^4$ | [Ne]$3s^23p^4$ | [Ar]$3d^{10}4s^24p^4$ | [Kr]$4d^{10}5s^25p^4$ | [Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$ |
| सहसंयोजक त्रिज्या/(pm)[a] | 66 | 104 | 117 | 137 | 146 |
| आयनी त्रिज्या, $E^{2-}$/pm | 140 | 184 | 198 | 221 | 230[b] |
| इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी /$\Delta_{eg}H$ kJ $mol^{-1}$ | –141 | –200 | –195 | –190 | –174 |
| आयनन एन्थैल्पी ($\Delta_i H_1$)/kJ $mol^{-1}$ | 1314 | 1000 | 941 | 869 | 813 |
| विद्युत्ऋणात्मकता | 3.50 | 2.58 | 2.55 | 2.01 | 1.76 |





© NCERT not to be republished

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| घनत्व /g $cm^{-3}$ (298 K) | 1.32[c] | 2.06[d] | 4.19[e] | 6.25 | – |
| गलनांक/K | 55 | 393[f] | 490 | 725 | 520 |
| क्वथनांक/K | 90 | 718 | 958 | 1260 | 1235 |
| ऑक्सीकरण अवस्थाएँ* | –2,–1,1,2 | –2,2,4,6 | –2,2,4,6 | –2,2,4,6 | 2,4 |

*[a] एकल बंध [b] लगभग मान [c] गलनांक पर [d] विषमलंबाक्ष गंधक[e] षट्कोणीय धूसर [f] एकनताक्ष रूप, 673 K.*
** ऑक्सीजन, आक्सीजन फ्लुओराइडों, $OF_2$ तथा $O_2F_2$ में क्रमशः +2 तथा +1 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाती है।*

### 7.10.2 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

वर्ग 16 के तत्वों के बाह्य कोशों में छः इलेक्ट्रॉन होते हैं तथा सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $ns^2np^4$ होता है।

### 7.10.3 परमाणु तथा आयनी त्रिज्या

वर्ग में ऊपर से नीचे की ओर बढ़ने पर कोशों की संख्या में वृद्धि के कारण आयनी तथा परमाणु त्रिज्याओं के मानों में वृद्धि होती है। तथापि ऑक्सीजन परमाणु का आकार अपवाद स्वरूप छोटा होता है।

### 7.10.4 आयनन एन्थैल्पी

वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर आयनन एन्थैल्पी में कमी होती है। इसका कारण आकार में वृद्धि है। तथापि इस वर्ग के तत्वों की आयनन एन्थैल्पी का मान वर्ग 15 के संगत आवर्तों के तत्वों से निम्न होता है। इसका कारण यह है कि वर्ग 15 के तत्वों में अतिरिक्त स्थायित्व प्राप्त अर्धभरित इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के $p$–कक्षक उपस्थित होते हैं।

### 7.10.5 इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी

ऑक्सीजन परमाणु की सुसंबद्ध प्रकृति के कारण इसकी इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी सल्फर की अपेक्षा कम ऋणात्मक होती है। तथापि सल्फर से पोलिनियम तक पुनः इसके मान कम ऋणात्मक होते जाते हैं।

### 7.10.6 विद्युत्ऋणात्मकता

फ्लुओरीन के बाद, ऑक्सीजन की विद्युत्ऋणात्मकता का मान, सब तत्वों से उच्चतम होता है। वर्ग में परमाणु क्रमांक में वृद्धि के साथ विद्युत्ऋणात्मकता में कमी होती जाती है। इससे यह प्रदर्शित होता है कि ऑक्सीजन से पोलोनियम तक धात्विक लक्षणों में वृद्धि होती है।

**उदाहरण 7.10**

वर्ग 15 के संगत आवर्तों के तत्वों की तुलना में वर्ग 16 के तत्वों की प्रथम आयनन एन्थैल्पी का मान सामान्यतया कम होता है, क्यों?

**हल**

वर्ग 15 के तत्वों में अतिरिक्त स्थायित्व प्राप्त अर्धभरित इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के $p$-कक्षक होते हैं। अतः वर्ग 16 के तत्वों की तुलना में इनमें से इलेक्ट्रॉन को निकालने में बहुत अधिक मात्रा में ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

### 7.10.7 भौतिक गुण

वर्ग 16 के तत्वों के कुछ भौतिक गुण सारणी 7.6 में दिए गए हैं। ऑक्सीजन तथा सल्फर अधातु, सिलीनियम तथा टेल्यूरियम उपधातु हैं जबकि पोलोनियम एक धातु है। पोलोनियम रेडियोधर्मी होता है तथा अल्प आयु है (अर्धायु 13.8 दिन)। सभी तत्व अपररूपता प्रदर्शित करते हैं। वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर परमाणु क्रमांक में वृद्धि के साथ गलनांक तथा क्वथनांक में वृद्धि होती है। ऑक्सीजन तथा सल्फर के गलनांक और क्वथनांक के मध्य बहुत





© NCERT not to be republished

ज़्यादा अंतर को उनकी परमाणुकता के आधार पर समझाया जा सकता है। ऑक्सीजन द्विपरमाणुक अणु ($O_2$) के रूप में विद्यमान होता है जबकि सल्फर बहुपरमाणुक अणु ($S_8$) के रूप में विद्यमान होता है।

### 7.10.8 रासायनिक गुण

**ऑक्सीकरण अवस्थाएं तथा रासायनिक क्रियाशीलता में प्रवृत्तियाँ**

वर्ग 16 के तत्व अनेक ऑक्सीकरण अवस्थाएं (सारणी 7.6) प्रदर्शित करते हैं। –2 ऑक्सीकरण अवस्था का स्थायित्व वर्ग में नीचे की ओर घटता है। पोलिनियम कतिपय ही –2 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है। ऑक्सीजन की विद्युत्ऋणात्मकता बहुत उच्च होने के कारण $OF_2$ के उदाहरण को छोड़ कर जिसमें इसकी ऑक्सीकरण अवस्था +2 है। यह केवल –2 ऋणात्मक ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाता है। वर्ग के अन्य तत्व +2, +4,+6 ऑक्सीकरण अवस्थाएं दर्शाते हैं, लेकिन +4 तथा +6 अधिक सामान्य हैं। सल्फर सिलीनियम तथा टेल्यूरियम सामान्यतया ऑक्सीजन के साथ यौगिकों में +4 ऑक्सीकरण अवस्था तथा फ्लुओरीन के साथ यौगिकों में +6 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं। वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर +6 ऑक्सीकरण अवस्था का स्थायित्व घटता है और +4 ऑक्सीकरण अवस्था का स्थायित्व बढ़ता है (अक्रिय युग्म प्रभाव)। +4 तथा +6 ऑक्सीकरण अवस्थाओं में आबंधन प्राथमिक रूप से सहसंयोजक होता है।

**ऑक्सीजन का असामान्य व्यवहार**

द्वितीय आवर्त में उपस्थित *p*–ब्लाक के अन्य सदस्यों की भाँति ऑक्सीजन का असामान्य व्यवहार इसके छोटे आकार तथा उच्च विद्युत्ऋणात्मकता के कारण होता है छोटे आकार तथा उच्च विद्युत्ऋणात्मकता के प्रभावों का एक विशिष्ट उदाहरण जल में प्रबल हाइड्रोजन बंध की उपस्थिति है जो कि $H_2S$ में नहीं पाया जाता है।

ऑक्सीजन में *d* कक्षकों की अनुपस्थिति के कारण इसकी सहसंयोजकता 4 तक सीमित होती है और व्यवहार में 2 से अधिक दुर्लभ है। दूसरी ओर वर्ग के अन्य तत्वों में संयोजकता कोश का विस्तार हो सकता है और सहसंयोजकता 4 से अधिक होती है।

**(i) हाइड्रोजन के प्रति क्रियाशीलता**

वर्ग 16 के सभी तत्व $H_2E$ (E = O, S, Se, Te, Po) प्रकार के हाइड्राइड बनाते हैं। हाइड्राइडों के कुछ गुण सारणी 7.7 में दिए गए हैं। इनका अम्लीय गुण $H_2O$ से $H_2Te$ तक बढ़ता है। अम्लीय गुण में वृद्धि को वर्ग में नीचे की ओर जाने पर के लिए बंध (H-E) वियोजन एन्थैल्पी में कमी द्वारा समझा जा सकता है। बंध (H-E) वियोजन एन्थैल्पी में वर्ग

**सारणी 7.7– वर्ग 16 के तत्वों के हाइड्राइडों के गुण**

| गुण | $H_2O$ | $H_2S$ | $H_2Se$ | $H_2Te$ |
|---|---|---|---|---|
| गलनांक/K | 273 | 188 | 208 | 222 |
| क्वथनांक/K | 373 | 213 | 232 | 269 |
| H–E दूरी/pm | 96 | 134 | 146 | 169 |
| HEH कोण (°) | 104 | 92 | 91 | 90 |
| $\Delta_f H$/kJ $mol^{-1}$ | –286 | –20 | 73 | 100 |
| $\Delta_{\text{वियोजन}} H$ (H–E)/kJ $mol^{-1}$ | 463 | 347 | 276 | 238 |
| वियोजन स्थिरांक[a] | $1.8\times10^{-16}$ | $1.3\times10^{-7}$ | $1.3\times10^{-4}$ | $2.3\times10^{-3}$ |

[a] *जलीय विलयन, 298 K*



© NCERT not to be republished

में नीचे की ओर जाने पर कमी होने के कारण हाइड्राइडों के तापीय स्थायित्व में भी $H_2O$ से लेकर $H_2Po$ तक कमी होती है। जल के अतिरिक्त सभी हाइड्राइड अपचायक गुण वाले होते हैं तथा यह गुण $H_2S$ से लेकर $H_2Te$ तक बढ़ता है।

**(ii) ऑक्सीजन के प्रति क्रियाशीलता**

ये सभी तत्व $EO_2$ तथा $EO_3$ प्रकार के ऑक्साइड बनाते हैं जहाँ E = S, Se, Te तथा Po। ओजोन ($O_3$) तथा सल्फर डाइऑक्साइड ($SO_2$) गैसें हैं जबकि सिलीनियम डाइऑक्साइड ($SeO_2$) एक ठोस है। डाइऑक्साइड का अपचायक गुण $SO_2$ से $TeO_2$ तक कम होता जाता है। $SO_2$ एक अपचायक है जबकि $TeO_2$ एक ऑक्सीकारक है। $EO_2$ प्रकार के ऑक्साइडों के अतिरिक्त सल्फर, सिलीनियम तथा टेल्यूरियम $EO_3$ प्रकार के ऑक्साइड ($SO_3$, $SeO_3$, $TeO_3$) भी बनाते हैं। दोनों प्रकार के ऑक्साइड अम्लीय प्रकृति के होते हैं।

**(iii) हैलोजन के प्रति क्रियाशीलता**

वर्ग 16 के तत्व $EX_6$, $EX_4$ तथा $EX_2$ प्रकार के अनेक हैलाइड बनाते हैं, जहाँ E इस वर्ग की धातु है तथा X एक हैलोजन है, हैलाइडों का स्थायित्व के घटने का क्रम है F>Cl>Br>I। हेक्साहैलाइडों में केवल हेक्साफ्लुओराइड ही स्थायी हैलाइड होते हैं। सभी हेक्साफ्लुओराइड गैसीय प्रकृति के हैं। इनकी संरचना अष्टफलकीय होती है। सल्फर हेक्साफ्लुओराइड, $SF_6$, त्रिविमीय कारणों से असाधारण रूप से स्थायी होता है।

टेट्राफ्लुओराइडों में से $SF_4$ एक गैस, $SeF_4$ द्रव तथा $TeF_4$ एक ठोस है। ये हेक्साफ्लुओराइड $sp^3d$ संकरित होते हैं, अतः इनकी संरचना त्रिकोणीय द्विपिरैमिडी होती है जिसमें एक निरक्षीय (equatorial) स्थिति पर एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युगल होता है। यह ज्यामिति सी-सॉ (see-saw) ज्यामिति भी कहलाती है।

ऑक्सीजन को छोड़कर सभी तत्व डाइक्लोराइड तथा डाइब्रोमाइड बनाते हैं। यह डाइहेलाइड $sp^3$ संकरण द्वारा बनते हैं तथा चतुष्फलकीय संरचना के होते हैं। सुपरिचित मोनोलाइड द्वितयी (dimer) प्रकृति के हैं जैसे $S_2F_2$, $S_2Cl_2$, $S_2Br_2$, $Se_2Cl_2$ तथा $Se_2Br_2$ । यह द्वितयी हेलाइड निम्न प्रकार से असमानुपातित होते हैं–

$$2Se_2Cl_2 \rightarrow SeCl_4 + Se$$

**उदाहरण 7.11** $H_2S$, $H_2Te$ की अपेक्षा कम अम्लीय क्यों है?

**हल** वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर बंध (E–H) वियोजन एन्थैल्पी में कमी आने के कारण अम्लीय गुणों में वृद्धि होती है।

**पाठ्यनिहित प्रश्न**

**7.13** सल्फर के महत्वपूर्ण स्रोतों को सूचिबद्ध कीजिए।

**7.14** वर्ग 16 के तत्वों के हाइड्राइडों के तापीय स्थायित्व के क्रम को लिखिए।

**7.15** $H_2O$ एक द्रव तथा $H_2S$ गैस क्यों है?



© NCERT not to be republished

## 7.11 डाइऑक्सीजन

**विरचन**

डाइऑक्सीजन, प्रयोगशाला में निम्नलिखित विधियों से प्राप्त की जाती है।

(i) ऑक्सीजन युक्त लवणों जैसे क्लोरेटों, नाइट्रेटों तथा परमैंगनेटों को गर्म करने पर—

$$2KClO_3 \xrightarrow[MnO_2]{\text{ताप}} 2KCl + 3O_2$$

(ii) वैद्युत रासायनिक श्रेणी में नीचे के तत्वों के ऑक्साइडों तथा कुछ धातुओं के उच्चतर ऑक्साइडों के तापीय विघटन द्वारा—

$$2Ag_2O(s) \rightarrow 4Ag(s) + O_2(g)$$
$$2HgO(s) \rightarrow 2Hg(l) + O_2(g)$$
$$2Pb_3O_4(s) \rightarrow 6PbO(s) + O_2(g)$$
$$2PbO_2(s) \rightarrow 2PbO(s) + O_2(g)$$

(iii) हाइड्रोजन पारॉक्साइड आसानी से उत्प्रेरक जैसे सूक्ष्म विभाजित धातुएं तथा मैंगनीज डाइऑक्साइड द्वारा वियोजित होकर जल तथा डाइऑक्सीजन देती हैं–

$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(1) + O_2(g)$$

व्यापक स्तर पर इसे जल या वायु से भी बनाया जा सकता है। जल के वैद्युत अपघटन में हाइड्रोजन कैथोड पर तथा ऑक्सीजन ऐनोड पर मुक्त होती है।

औद्योगिक रूप से, डाइऑक्सीजन वायु से प्राप्त की जाती है। पहले कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल वाष्प को हटाते हैं, तत्पश्चात् बची गैसों को द्रवित करते हैं तथा आंशिक आसवन द्वारा डाइनाइट्रोजन तथा डाइऑक्सीजन प्राप्त होती हैं।

**गुण**

डाइऑक्सीजन एक रंगहीन, गंधहीन गैस है। 293 K ताप पर इसकी $100cm^3$ जल में विलेयता $3.08cm^3$ की सीमा तक होती है, जो कि समुद्री तथा जलीय जीवन के लिए पर्याप्त है। यह 90 K पर द्रवीकृत तथा 55 K पर जम जाती है। ऑक्सीजन परमाणु के तीन स्थायी समस्थानिक हैं— $^{16}O$, $^{17}O$ तथा 18 O। इलेक्ट्रॉनों की सम संख्या के होने पर भी आण्विक ऑक्सीजन का अनुचुंबकीय होना विलक्षण है (देखें कक्षा XI रसायन पुस्तक एकक-4)।

डाइऑक्सीजन, केवल कुछ धातुओं (जैसे Au, Pt) तथा कुछ उत्कृष्ट गैसों को छोड़कर लगभग सभी धातुओं और अधातुओं के साथ सीधी क्रिया करती है। इसका अन्य तत्वों के साथ संयोग प्रायः प्रबल उष्माक्षेपी होता है जो अभिक्रिया जारी रखने में सहायक होता है। हालाँकि अभिक्रिया को प्रारंभ कराने के लिए उच्च बाह्य ताप की आवश्यकता होती है क्योंकि ऑक्सीजन-ऑक्सीजन द्विबंध की आबंध वियोजन एन्थैल्पी उच्च ($493.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) होती है।

डाइऑक्सीजन की धातुओं, अधातुओं तथा दूसरे यौगिकों के साथ कुछ अभिक्रियाएं नीचे दी गई हैं–

$$2Ca + O_2 \rightarrow 2CaO$$
$$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$$
$$P_4 + 5O_2 \rightarrow P_4O_{10}$$
$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$
$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2$$
$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$





© NCERT not to be republished

कुछ यौगिकों का उत्प्रेरकी आक्सीकरण होता है।

जैसे–
$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow{V_2O_5} 2SO_3$$
$$4HCl + O_2 \xrightarrow{CuCl_2} 2Cl_2 + 2H_2O$$

### उपयोग

सामान्य श्वसन तथा दहन प्रक्रिया में इसकी महत्ता के अतिरिक्त ऑक्सीजन का उपयोग ऑक्सीऐसीटिलीन वेल्डिंग में; अनेक धातुओं के उत्पादन में, विशेषकर स्टील के लिए होती है। अधिकतर अस्पतालों अत्यधिक ऊँचाई पर उड़ानों तथा पर्वतारोहरण में ऑक्सीजन के सिलिंडर उपयोग किए जाते हैं। द्रव ऑक्सीजन में हाइड्रैज़ीन जैसे ईंधनों का दहन राकेटों को ऊपर उठाने के लिए विस्मयकारी दबाव प्रदान करता है।

### पाठ्यनिहित प्रश्न

**7.16** निम्नलिखित में से कौन सा तत्व ऑक्सीजन के साथ सीधे अभिक्रिया नहीं करता?

Zn, Ti, Pt, Fe

**7.17** निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूर्ण कीजिए।

(i) $C_2H_4 + O_2 \rightarrow$ (ii) $4Al + 3\ O_2 \rightarrow$

## 7.12 सामान्य ऑक्साइड

ऑक्सीजन का किसी अन्य तत्व के साथ द्विअंगी यौगिक ऑक्साइड कहलाता है। जैसा कि पहले बताया जा चुका है, ऑक्सीजन आवर्त सारणी के अधिकतर तत्वों से अभिक्रिया करके ऑक्साइड बनाती है। ऐसे बहुत से उदाहरण हैं जहाँ एक तत्व, दो या अधिक ऑक्साइड बनाता है। ऑक्साइडों की प्रकृति तथा गुणों में अत्यधिक भिन्नता है। ऑक्साइड सामान्य (जैसे $MgO$, $Al_2O_3$) तथा संयुक्त ($Pb_3O_4$, $Fe_3O_4$) हो सकते हैं। सामान्य ऑक्साइडों को उनके अम्लीय, क्षारकीय तथा उभयधर्मी गुणों से वर्गीकृत किया जा सकता है। ऑक्साइड जो जल के साथ संयोग कर अम्ल देता है, अम्लीय ऑक्साइड कहलाता है (जैसे, $SO_2$, $Cl_2O_7$, $CO_2$, $N_2O_5$ ) उदाहरणार्थ $SO_2$ जल के साथ संयोग कर $H_2SO_3$ अम्ल देता है।

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

सामान्य नियम के अनुसार केवल अधातु ऑक्साइड अम्लीय होते हैं परंतु कुछ धातुओं के ऑक्साइड जिनमें धातु की ऑक्सीकरण अवस्था उच्च होती है, अम्लीय होते हैं (जैसे– $Mn_2O_7$, $CrO_3$, $V_2O_5$)।

ऑक्साइड जो जल में क्षारक देते हैं, क्षारकीय ऑक्साइड कहलाते हैं (जैसे $Na_2O$, $CaO$, $BaO$ ) उदाहरणार्थ $CaO$ जल के साथ संयोग कर $Ca(OH)_2$ क्षार देता है।

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

सामान्यतया धात्विक ऑक्साइड क्षारकीय होते हैं। कुछ धात्विक ऑक्साइड द्वैत व्यवहार प्रदर्शित करते हैं। वे अम्लीय तथा क्षारकीय दोनों प्रकार के ऑक्साइडों के गुण प्रदर्शित करते हैं। इन ऑक्साइडों को उभयधर्मी आक्साइड कहते हैं। वे अम्लों तथा क्षारकों, दोनों के साथ अभिक्रिया करते हैं।

© NCERT not to be republished

उदाहरणार्थ– $Al_2O_3$ अम्लों व क्षारकों दोनों के साथ क्रिया करता है।

$$Al_2O_3(s) + 6HCl(aq) + 9H_2O(l) \rightarrow 2[Al(H_2O)_6]^{3+}(aq) + 6Cl^-(aq)$$
$$Al_2O_3(s) + 6NaOH(aq) + 3H_2O(l) \rightarrow 2Na_3[Al(OH)_6](aq)$$

कुछ ऐसे ऑक्साइड हैं जो न तो अम्लीय होते हैं न ही क्षारकीय। ये ऑक्साइड उदासीन ऑक्साइड कहलाते हैं। CO, NO तथा $N_2O$ उदासीन ऑक्साइडों के उदाहरण हैं।

## 7.13 ओज़ोन

ओज़ोन ऑक्सीजन का अपररूप है, यह इतनी क्रियाशील होती है कि समुद्र तल की ऊँचाई पर यह लंबे समय तक वातावरण में नहीं रहती। लगभग 20 km ऊँचाई पर यह सूर्य के प्रकाश की उपस्थिति में वायुमंडलीय ऑक्सीजन से बनती है।

यह ओज़ोन परत भू-पृष्ठ को पराबैंगनी विकिरणों (UV) की अधिक मात्रा से बचाती है।

**विरचन**

ऑक्सीजन की एक मंद शुष्क धारा निरव वैद्युत विसर्जन से गुज़रे जाने पर ओज़ोन में परिवर्तित (10%) हो जाती है।

$$3O_2 \rightarrow 2O_3 \qquad \Delta H^\ominus(298\text{ K}) = +142\text{ kJ mol}^{-1}$$

चूँकि ऑक्सीजन से ओज़ोन का विरचन एक उष्माशोषी प्रक्रम है, अतः इसके विरचन में निरव वैद्युत विसर्जन का उपयोग आवश्यक है ताकि इसका विघटन न हो।

यदि ओज़ोन की 10% से अधिक सांद्रता की आवश्यकता हो तो ओज़ोनित्रों की बैटरी का उपयोग किया जा सकता है तथा शुद्ध ओज़ोन (385 K क्वथनांक) को एक द्रव ऑक्सीजन से घिरे पात्र में संघनित किया जा सकता है।

**गुण**

शुद्ध ओज़ोन एक हल्की पीत-नीली गैस, गहरा नीला द्रव तथा बैंगनी-काला ठोस होती है। ओज़ोन की अभिलक्षणिक गंध होती है और थोड़ी मात्रा में यह हानिकारक नहीं होती। परंतु यदि सांद्रता 100 भाग प्रति मिलियन (100 ppm) से अधिक बढ़ जाए तो श्वास लेने में असुविधा होती है जिससे सिरदर्द व मितली उत्पन्न होती है।

ओज़ोन उष्मागतिकीय रूप से ऑक्सीजन की तुलना में अस्थायी है; क्योंकि इसके ऑक्सीजन में विघटन से उष्मा मुक्त ($\Delta H$ ऋणात्मक) होती है और एन्ट्रॉपी ($\Delta S$ धनात्मक) में वृद्धि होती है। दोनों प्रभाव एक-दूसरे को प्रबलित करते हैं जो इसके ऑक्सीजन में परिवर्तन के लिए गिब्ज़ ऊर्जा ($\Delta G$) परिवर्तन का अधिक ऋणात्मक मान देते हैं। इसलिए यह वास्तव में आश्चर्यजनक नहीं है कि ओज़ोन की उच्च सांद्रता भयंकर विस्फोटक हो सकती है।

यह बहुत आसानी से नवजात ऑक्सीजन मुक्त करने के कारण $(O_3 \rightarrow O_2 + O)$ प्रबल ऑक्सीकारक होती है। उदाहरण के लिए यह लेड सल्फाइड को लेड सल्फेट में और आयोडाइड आयनों को आयोडीन में ऑक्सीकृत करती है।

$$PbS(s) + 4O_3(g) \rightarrow PbSO_4(s) + 4O_2(g)$$

$$2I^-(aq) + H_2O(l) + O_3(g) \rightarrow 2OH^-(aq) + I_2(s) + O_2(g)$$



2022-23

© NCERT not to be republished

जब ओज़ोन, बोरेट बफ़र (उभय प्रतिरोधी) (pH 9.2) से उभय प्रतिरोधित पोटैशियम आयोडाइड विलयन के आधिक्य से अभिक्रिया करती है तो आयोडीन मुक्त होती है जिसका मानक सोडियम थायोसल्फेट विलयन के साथ अनुमापन किया जा सकता है। यह $O_3$ गैस के आकलन की मात्रात्मक विधि है।

प्रयोग दर्शाते हैं कि नाइट्रोजन के ऑक्साइड (विशेष रूप से नाइट्रोजन मोनोक्साइड) ओज़ोन के साथ अत्यधिक तीव्रता से संयुक्त होते हैं। अतः यह सम्भव है कि सुपरसोनिक जेट विमानों के निकास तंत्र से उत्सर्जित नाइट्रोजन ऑक्साइड ऊपरी वायुमंडल में ओज़ोन परत की सांद्रता में मंद गति से क्षरण कर रही हो।

$$NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$

इस ओज़ोन परत को दूसरा खतरा संभवतया फ्रेऑनों के उपयोग से है जिनका उपयोग ऐरोसोल स्प्रे तथा प्रशीतकों के रूप में किया जाता है।

ओज़ोन अणु में दो ऑक्सीजन–ऑक्सीजन आबंध लंबाइयाँ समान हैं। (128 pm) और जैसा कि अपेक्षित है अणु कोणीय है जिसमें बंधक कोण लगभग 117° है। यह निम्नलिखित दो प्रमुख रूपों का अनुनादी संकर है–

### उपयोग

यह एक (जर्मनाशी) कीटाणु विसंक्रासी तथा जल को रोगाणुरहित (निर्जर्म) करने में उपयोग किया जाता है। इसका तेलों, हाथीदाँत, आटे तथा स्टार्च आदि को विरंजित करने में भी उपयोग किया जाता है। पोटैशियम परमैंगनेट के उत्पादन में यह एक ऑक्सीकारक के रूप में कार्य करती है।

### पाठ्यनिहित प्रश्न

**7.18** $O_3$, एक प्रबल ऑक्सीकारक की तरह क्यों क्रिया करती है?

**7.19** $O_3$ का मात्रात्मक आकलन कैसे किया जाता है?

## 7.14 सल्फर के अपररूप

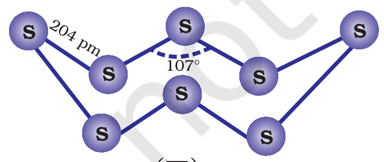
सल्फर के अनेक अपररूप हैं जिसमें पीली **विषमलंबाक्ष** (α–सल्फर) तथा **एकनताक्ष** (β–सल्फर) रूप अति महत्वपूर्ण हैं। कक्षताप पर विषमलंबाक्ष सल्फर स्थायी अपररूप है जो 369 K ताप पर गर्म करने से एकनताक्ष (monoclinic) सल्फर में रूपांतरित हो जाती है।

**विषमलंबाक्ष सल्फर (α–सल्फर)**

यह अपररूप पीले रंग का होता है जिसका गलनांक 385.8 K तथा विशिष्ट घनत्व 2.06 होता है। विषमलंबाक्ष सल्फर के क्रिस्टल गंधक शलाका के $CS_2$ में विलयन को वाष्पीकृत करके बनाए जाते हैं यह जल में अविलेय है परंतु कुछ मात्रा में बेन्ज़ीन, एल्कोहॉल तथा ईथर में विलेय है। यह $CS_2$ में पूर्णतया विलेय है।

**एकनताक्ष सल्फर (β–सल्फर)**

इसका गलनांक 393 K है तथा विशिष्ट घनत्व 1.98 है यह $CS_2$ में विलेय है। सल्फर के इस अपररूप को बनाने के लिए विषमलंबाक्ष गंधक को एक तश्तरी में पिघलाकर तथा पपड़ी

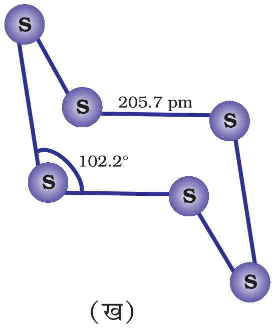



*चित्र 7.5 (क) विषमलंबाक्ष सल्फर में $S_8$ वलय*





© NCERT not to be republished




(ख)

*चित्र 7.5 (ख) साइक्लो $S_6$ रूप संरचनाएँ*

बनने तक ठंडा करते हैं। इस पपड़ी में दो छिद्र करते हैं। जिनमें से बचा हुआ द्रव निकाल लिया जाता है। पपड़ी को हटाने पर, रंगहीन, सुई के आकार के β–सल्फर के क्रिस्टल बनते हैं।

यह 369 K के ऊपर ताप पर स्थायी है तथा इसके नीचे ताप पर α–सल्फर में रूपांतरित हो जाती है। इसके विपरीत α–सल्फर 369 K से नीचे ताप पर स्थायी है तथा इसके ऊपर ताप पर β–सल्फर में रूपांतरित हो जाती है। 369 K पर दोनों रूप स्थायी हैं। यह ताप, संक्रमण ताप कहलाता है। विषमलंबाक्ष तथा एकनताक्ष दोनों ही सल्फर अपररुपों में $S_8$ अणु होते हैं। यह $S_8$ अणु विभिन्न प्रकार से संकुलित होकर विभिन्न क्रिस्टलीय संरचनाएँ बनाते हैं। दोनों अपररूपों में $S_8$ वलय प्रकुंचित होती हैं तथा किरीटाकार (crown shaped) होती है। आण्विक विमाएं चित्र 7.5 (क) में प्रदर्शित की गई हैं।

पिछले दो दशकों में सल्फर के अनेक रूपांतरण संश्लेषित किए गए हैं जिनमें 6–20 सल्फर परमाणु युक्त वलय होती हैं। साइक्लो $S_6$ वलय में कुर्सी रूप धारण करती है जिसकी विमाएँ चित्र 7.5 (ख) में दर्शायी गई हैं।

**उदाहरण 7.12** सल्फर का कौन सा रूप अनुचुंबकीय व्यवहार प्रदर्शित करता है?

**हल** वाष्प अवस्था में सल्फर आंशिक रूप में $S_2$ अणु के रूप में पाया जाता है, जिसमें $O_2$ की तरह प्रतिआबंधन आर्बिटल $\pi^*$ में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होने के कारण अनुचुंबकत्व का गुण प्रदर्शित होता है।

## 7.15 सल्फर डाइऑक्साइड

### विरचन

सल्फर डाइऑक्साइड सल्फर को वायु या ऑक्सीजन में जलाने पर तब बनती है साथ ही सूक्ष्म रूप में (6–8%) सल्फर ट्राइऑक्साइड भी बनती है

$$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$$

प्रयोगशाला में, यह किसी सल्फाइट की सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ अभिक्रिया करके आसानी से बन जाती है।

$$SO_3^{2-}(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow H_2O(l) + SO_2(g)$$

इसका औद्योगिक उत्पादन सल्फाइड अयस्कों के भर्जन से सहउत्पाद के रूप में होता है।

$$4FeS_2(s) + 11O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s) + 8SO_2(g)$$

गैस को शुष्क करने के पश्चात् दाब द्वारा द्रवीकृत किया जाता है तथा स्टील के सिलिंडरों में संग्रह कर लिया जाता है।

### गुण

सल्फर डाइऑक्साइड तीखी गंध वाली रंगहीन गैस है तथा जल में अत्यधिक विलेय है। यह कक्ष ताप व दो वायुमंडलीय दाब पर द्रवित होती है तथा 263 K पर उबलती है।

सल्फर डाइऑक्साइड को जल में प्रवाहित करने पर सल्फ्यूरस अम्ल का विलयन प्राप्त होता है।

$$SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_3(aq)$$



© NCERT not to be republished

यह सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन के साथ आसानी से अभिक्रिया कर सोडियम सल्फाइट बनाती है जो कि सल्फर डाइऑक्साइड की और अधिक मात्रा के साथ अभिक्रिया कर सोडियम हाइड्रोजन सल्फाइट बनाता है।

$$2NaOH + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

$$Na_2SO_3 + H_2O + SO_2 \rightarrow 2NaHSO_3$$

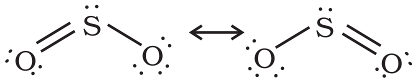
जल तथा क्षार के साथ अभिक्रिया में सल्फर डाइऑक्साइड का व्यवहार कार्बन डाइ ऑक्साइड से बहुत मिलता-जुलता है।

सल्फर डाइऑक्साइड चारकोल की उपस्थिति में क्लोरीन के साथ जो कि उत्प्रेरक की तरह कार्य करता है। अभिक्रिया करने पर सल्फ्यूरिक क्लोराइड $SO_2Cl$ देता है। यह ऑक्सीजन द्वारा वेनेडियम (v) ऑक्साइड उत्प्रेरक की उपस्थिति में आक्सीकृत होकर सल्फर ट्राइऑक्साइड बनाता है।

$$SO_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow SO_2Cl_2(l)$$

$$2SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{V_2O_5} 2SO_3(g)$$

नम सल्फर डाइऑक्साइड अपचायक की तरह व्यवहार करती है। उदाहरणार्थ यह आयरन (III) आयन को आयरन (II) आयन में परिवर्तित करती है तथा अम्लीय पोटैशियम परमैंगनेट (VII) विलयन को रंगहीन कर देती है। बाद की अभिक्रिया गैस के परीक्षण के लिए सुविधाजनक है।




$$2Fe^{3+} + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 4H^+$$

$$5SO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 5SO_4^{2-} + 4H^+ + 2Mn^{2+}$$

$SO_2$ का अणु कोणीय है यह दो विहित रूपों का अनुनाद संकर है

### उपयोग

सल्फर डाइऑक्साइड का उपयोग होता है– (i) शर्करा एवं पेट्रोलियम के शोधन में (ii) ऊन तथा रेशम के विरंजन में (iii) प्रतिक्लोर, विसंक्रामक तथा परिरक्षक के रूप में। सल्फर डाइऑक्साइड से सल्फ्यूरिक अम्ल, सोडियम हाइड्रोजनसल्फाइट तथा कैल्सियम हाइड्रोजन सल्फाइट (औद्योगिक रसायन) का उत्पादन होता है। द्रव $SO_2$ अनेक कार्बनिक तथा अकार्बनिक रसायनों के लिए विलायक के रूप में प्रयुक्त होती है।

### पाठ्यनिहित प्रश्न

**7.20** तब क्या होता है जब सल्फर डाइऑक्साइड को Fe(III) लवण के जलीय विलयन में से प्रवाहित करते हैं?

**7.21** दो S–O आबंधों की प्रकृति पर टिप्पणी कीजिए जो $SO_2$ अणु बनाते हैं क्या $SO_2$ अणु के ये दोनों S–O आबंध समतुल्य हैं।

**7.22** $SO_2$ की उपस्थिति का पता कैसे लगाया जाता है?

## 7.16 सल्फर के ऑक्सोअम्ल

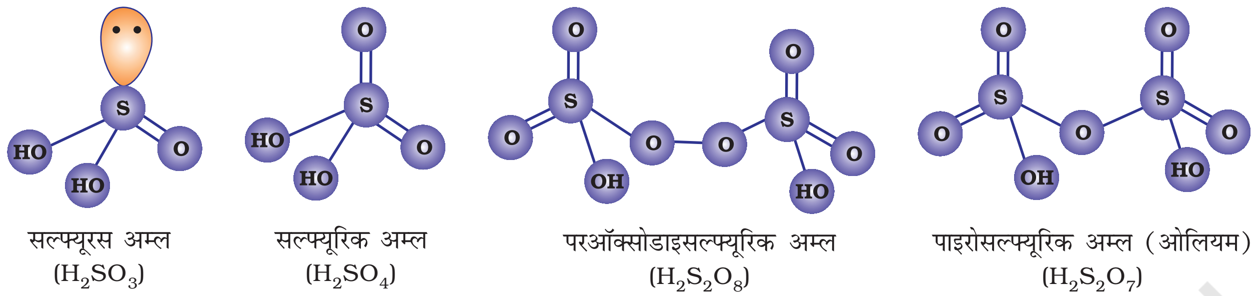
सल्फर अनेक ऑक्सोअम्ल बनाता है जैसे

$H_2SO_3$, $H_2S_2O_3$, $H_2S_2O_4$, $H_2S_2O_5$, $H_2S_xO$ ($x$ = 2 से 5), $H_2SO_4$, $H_2S_2O_7$, $H_2SO_5$, $H_2S_2O_8$.

© NCERT not to be republished

कुछ ऑक्सोअम्ल अस्थायी होते हैं तथा इनका पृथक्करण नहीं किया जा सकता। इनका अस्तित्व जलीय विलयन में अथवा लवणों के रूप में होता है।

सल्फर के कुछ महत्वपूर्ण ऑक्सोअम्लों की संरचनाएँ चित्र 7.6 में दर्शायी गई हैं।




*चित्र 7.6– सल्फर के कुछ महत्वपूर्ण ऑक्सोअम्लों की संरचनाएँ*

## 7.17 सल्फ्यूरिक अम्ल

### उत्पादन

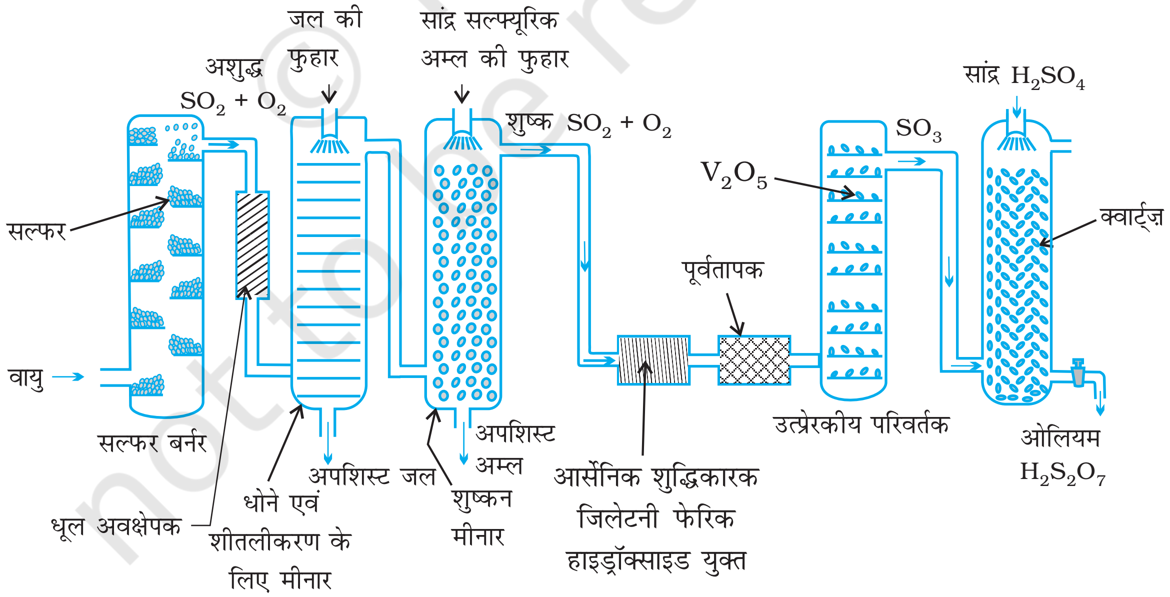
पूरे विश्व में, सल्फ्यूरिक अम्ल अतिमहत्वपूर्ण औद्योगिक रसायनों में से एक है। सल्फ्यूरिक अम्ल का उत्पादन **संस्पर्श प्रक्रम** द्वारा तीन चरणों में संपन्न होता है।

(i) सल्फर अथवा सल्फाइड अयस्कों को वायु में जलाकर सल्फर डाइऑक्साइड का उत्पादन करना।

(ii) उत्प्रेरक ($V_2O_5$) की उपस्थिति में ऑक्सीजन के साथ अभिक्रिया कराकर $SO_2$ का $SO_3$ में परिवर्तन करना।

(iii) $SO_3$ को सल्फ्यूरिक अम्ल में अवशोषित करके ओलियम ($H_2S_2O_7$) प्राप्त करना।

सल्फ्यूरिक अम्ल के उत्पादन का प्रवाह चित्र, चित्र 7.7 में दिया गया है।




*चित्र 7.7– सल्फ्यूरिक अम्ल के उत्पादन का प्रवाह चित्र*





© NCERT not to be republished

प्राप्त सल्फर डाइऑक्साइड को धूल के कणों एवं आर्सेनिक यौगिकों जैसी अन्य अशुद्धियों से मुक्त कर शुद्ध कर लिया जाता है।

सल्फ्यूरिक अम्ल के उत्पादन में ऑक्सीजन द्वारा $SO_2$ गैस का $V_2O_5$ उत्प्रेरक की उपस्थिति में $SO_3$ प्राप्त करने के लिए उत्प्रेरकी ऑक्सीकरण मूल पद है।

$$2SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{V_2O_5} 2SO_3(g) \quad \Delta_r H^\ominus = -196.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

यह अभिक्रिया उष्माक्षेपी तथा उत्क्रमणीय है एवं अग्र अभिक्रिया में आयतन में कमी आती है। अतः कम ताप और उच्च दाब उच्च लब्धि (yield) के लिए उपयुक्त स्थितियाँ हैं। परंतु तापक्रम बहुत कम नहीं होना चाहिए अन्यथा अभिक्रिया की गति धीमी हो जाएगी। सल्फ्यूरिक अम्ल के उत्पादन में प्रयुक्त सयंत्र का संचालन 2 bar दाब तथा 720 K ताप पर किया जाता है। उत्प्रेरकी परिवर्तित्र से प्राप्त $SO_3$ गैस, सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल में अवशोषित होकर ओलियम, $H_2S_2O_7$ बना देती है। जल द्वारा ओलियम का तनुकरण करके वांछित सांद्रता वाला सल्फ्यूरिक अम्ल प्राप्त कर लिया जाता है। प्रक्रम के सतत संचालन तथा लागत में भी कमी लाने के लिए उद्योग में उपरोक्त दोनों प्रक्रियाएं साथ-साथ संपन्न की जाती हैं।

$$SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{(ओलियम)}}{H_2S_2O_7}$$

$$H_2S_2O_7 + H_2O \rightarrow 2H_2SO_4$$

संपर्क विधि द्वारा प्राप्त सल्फ्यूरिक अम्ल की शुद्धता सामान्यतः 96 – 98% होती है।

**गुण**

सल्फ्यूरिक अम्ल एक रंगहीन, गाढ़ा तैलीय द्रव है जिसका 298 K ताप पर विशिष्ट घनत्व $1.84 \text{ g cm}^{-3}$ है। 283 K ताप पर अम्ल जम जाता है तथा 611 K ताप पर उबलने लगता है। यह जल में अत्यधिक ऊष्मा निर्गमन के साथ घुलता है, अतः सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल का तनुकरण करने में बहुत सावधानी रखनी चाहिए। सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल को जल में कम मात्रा में, धीमे-धीमे डालना चाहिए तथा उसको लगातार हिलाते रहना चाहिए।

सल्फ्यूरिक अम्ल की रासायनिक अभिक्रियाएं इसकी निम्न विशेषताओं के फलस्वरूप हैं– (क) निम्न वाष्पशीलता (ख) प्रबल अम्लीय गुण (ग) जल के प्रति प्रबल बंधुता तथा (घ) ऑक्सीकरण कर्मक का गुण।

जलीय विलयन में सल्फ्यूरिक अम्ल का आयनन दो चरणों में होता है–

$H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$; $K_1$ = बहुत अधिक ($Ka_1 > 10$)

$HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$; $K_2 = 1.2 \times 10^{-2}$

$K_{a_1}$ का अधिक मान यह दर्शाता है कि $H_2SO_4$ अधिकतर $H^+$ तथा $HSO_4^-$ में वियोजित है।

वियोजन स्थिरांक ($K_a$) का अधिक मान अम्ल की अधिक प्रबलता दर्शाता है।

अम्ल लवणों की दो श्रेणियाँ देता है, सामान्य सल्फेट (जैसे सोडियम सल्फेट तथा कॉपर सल्फेट) एवं अम्लीय सल्फेट (जैसे सोडियम हाइड्रोजनसल्फेट)।

निम्न वाष्पशीलता के कारण सल्फ्यूरिक अम्ल का उपयोग अधिक वाष्पशील अम्लों के उनके संगत लवणों से उत्पादित करने के लिए किया जाता है।

$$2\,MX + H_2SO_4 \rightarrow 2HX + M_2SO_4$$

(M = धातु) ($X = F, Cl, NO_3$)

सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल एक प्रबल निर्जलन कर्मक है। अनेक नम गैसों को सल्फ्यूरिक अम्ल में से प्रवाहित करके शुष्क किया जाता है, यदि ये गैसें सल्फ्यूरिक अम्ल से अभिक्रिया न करती हों। सल्फ्यूरिक अम्ल कार्बनिक पदार्थों से जल निष्कासित करता है जैसा इसकी कार्बोहाइड्रेट पर आदग्धन क्रिया से स्पष्ट है।

$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{H_2SO_4} 12\,C + 11\,H_2O$$

गरम सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल एक मध्यम प्रबलता का ऑक्सीकारक है। इस संदर्भ में इसका स्थान फॉस्फोरिक अम्ल तथा नाइट्रिक अम्ल के बीच आता है। धातुएं तथा अधातुएं दोनों ही सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल द्वारा ऑक्सीकृत हो जाती हैं तथा इस प्रक्रिया में सल्फ्यूरिक अम्ल $SO_2$ में अपचित हो जाता है।

$$Cu + 2\,H_2\,SO_4\,(\text{सांद्र}) \rightarrow Cu\,SO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$$

$$S + 2\,H_2\,SO_4\,(\text{सांद्र}) \rightarrow 3\,SO_2 + 2\,H_2O$$

$$C + 2\,H_2\,SO_4\,(\text{सांद्र}) \rightarrow CO_2 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O$$

## उपयोग

सल्फ्यूरिक अम्ल एक अत्यधिक महत्वपूर्ण औद्योगिक रसायन है। किसी राष्ट्र की औद्योगिक सामर्थ्य उस राष्ट्र में सल्फ्यूरिक अम्ल के उत्पादन और उपयोग में आने वाली मात्रा के आधार पर आँकी जा सकती है। सल्फ्यूरिक अम्ल की आवश्यकता, हज़ारों यौगिकों के उत्पादन तथा बहुत से औद्योगिक प्रक्रमों में होती है। इस अम्ल की अधिकांश मात्रा का उपयोग उर्वरकों के उत्पादन में किया जाता है (उदाहरण– अमोनियम सल्फेट, सुपरफॉस्फेट)।

सल्फ्यूरिक अम्ल के अन्य उपयोग हैं–

(क) पेट्रोलियम के शोधन में;

(ख) वर्णकों, प्रलेपों तथा रंजकों के मध्यवर्तियों के उत्पादन में;

(ग) अपमार्जक उद्योग में;

(घ) धातुकर्मीय प्रक्रमों में (उदाहरण इनेमलन वैद्युतलेपन एवं यशदलेपन के पहले धातुओं के शोधन में);

(च) संचायक बैटरियों में;

(छ) और नाइट्रोसेलुलोज उत्पादों के उत्पादन में तथा

(ज) प्रयोगशाला अभिकर्मक की तरह।

**उदाहरण 7.13** तब क्या होता है जब–

(i) कैल्सियम फ्लुओराइड में सांद्र $H_2SO_4$ मिलाया जाता है?

(ii) $SO_3$ को पानी में प्रवाहित किया जाता है?

**हल** (i) यह हाइड्रोजन फ्लुओराइड बनाता है।

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HF$$

(ii) $SO_3$ घुल जाती है तथा $H_2SO_4$ प्राप्त होता है।

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

© NCERT not to be republished

### पाठ्यनिहित प्रश्न

**7.23** उन तीन क्षेत्रों का उल्लेख कीजिए जिनमें $H_2SO_4$ महत्वपूर्ण भूमिका निभाता है।

**7.24** संस्पर्श प्रक्रम द्वारा $H_2SO_4$ की मात्रा में वृद्धि करने के लिए आवश्यक परिस्थितियों को लिखिए।

**7.25** जल में $H_2SO_4$ के लिए $K_{a_2} << K_{a_1}$ क्यों है?

## 7.18 वर्ग 17 के तत्व

फ्लुओरीन, क्लोरीन, ब्रोमीन, आयोडीन, ऐस्टैटीन एवं टेनेसाइन वर्ग 17 के सदस्य हैं। ये तत्व संयुक्त रूप से **हैलोजन** कहलाते हैं [ग्रीक भाषा में *हेलो* का अर्थ है लवण तथा *जेनेस* का अर्थ है उत्पन्न करना अर्थात लवण पैदा करने वाले] हैलोजन अति क्रियाशील अधातु तत्व हैं। वर्ग 1 व 2 की तरह वर्ग 17 के तत्व भी आपस में बहुत अधिक समानता दर्शाते हैं। इतनी समानता आवर्त सारणी के अन्य वर्गों के तत्वों में नहीं पाई जाती। इनके रासायनिक तथा भौतिक गुणों में भी नियमित परिवर्तन होता है। ऐस्टैटीन एवं टेनेसाइन रेडियोधर्मी तत्व हैं।

### 7.18.1 उपलब्धता

फ्लुओरीन और क्लोरीन बहुलता से उपलब्ध है जबकि ब्रोमीन तथा आयोडीन कम मात्रा में। फ्लुओरीन मुख्यतया अविलेय फ्लुओराइडों (फ्लुओरस्पार $CaF_2$, क्रायोलाइट $Na_3AlF_6$ तथा फ्लुओरएपेटाइट $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$) और थोड़ी मात्रा में नदी जल, पादपों, जीवों की हड्डियों तथा दाँतों में उपस्थित होती है।

समुद्री पानी में सोडियम पोटैशियम मैग्नीशियम तथा कैल्शियम के क्लोराइड, ब्रोमाइड तथा आयोडाइड उपस्थित होते हैं लेकिन मुख्यतया यह सोडियम क्लोराइड विलयन (द्रव्यमान द्वारा 2.5%) है। शुष्क हुए समुद्री निक्षेपों में सोडियम क्लोराइड तथा कारनेलाइट $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ जैसे यौगिक उपस्थित होते हैं। कुछ समुद्री जीवों के तंत्र में आयोडीन होती है; बहुत से समुद्री पादपों में 0.5% आयोडीन तथा चिली साल्टपीटर में 0.2% तक सोडियम आयोडेट पाया जाता है।

यहाँ टेनेसाइन को छोड़कर वर्ग 17 के अन्य तत्वों के प्रमुख परमाण्विक तथा भौतिक गुण एवं इलेक्ट्रॉनिक विन्यास सारणी 7.8 में दिए गए हैं।

टेनेसाइन एक संश्लेषित रेडियोसक्रिय तत्व है। इसका संकेत जेए परमाणु संख्या 117, परमाण्विक द्रव्यमान 294 $g mol^{-1}$ तथा इलेक्ट्रॉनिक विन्यास [Rn] $5f^{14}\ 6d^{10}\ 7s^2\ 7p^5$ है। इसका केवल अल्प मात्रा में निर्माण तथा अल्प अर्धायु (एक मिली सेकंड) के कारण इसका रसायन ज्ञात नहीं है।

**सारणी 7.8– हैलोजनों के परमाण्विक एवं भौतिक गुण**

| गुण | F | Cl | Br | I | At[a] |
|---|---|---|---|---|---|
| परमाणु क्रमांक | 9 | 17 | 35 | 53 | 85 |
| परमाण्विक द्रव्यमान/g $mol^{-1}$ | 19.00 | 35.45 | 79.90 | 126.90 | 210 |
| इलेक्ट्रॉनिक विन्यास | $[He]2s^22p^5$ | $[Ne]3s^23p^5$ | $[Ar]3d^{10}4s^24p^5$ | $[Kr]4d^{10}5s^25p^5$ | $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$ |
| सहसंयोजक त्रिज्या/pm | 64 | 99 | 114 | 133 | – |
| आयनी त्रिज्या/pm | 133 | 184 | 196 | 220 | – |
| आयनन एन्थैल्पी/kJ $mol^{-1}$ | 1680 | 1256 | 1142 | 1008 | – |
| इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी | –333 | –349 | –325 | –296 | – |



© NCERT not to be republished

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| विद्युत ऋणात्मकता/$kJ\ mol^{-1}$ | 4 | 3.2 | 3.0 | 2.7 | 2.2 |
| $\Delta_{Hyd}H(X^-)$/$kJ\ mol^{-1}$ | 515 | 381 | 347 | 305 | – |
| गलनांक/K | 54.4 | 172.0 | 265.8 | 386.6 | – |
| क्वथनांक/K | 84.9 | 239.0 | 332.5 | 458.2 | – |
| घनत्व/$g\ cm^{-3}$ | 1.5 (85)$^c$ | 1.66 (203)$^c$ | 3.19(273)$^c$ | 4.94(293)$^d$ | – |
| दूरी X – X/pm | 143 | 199 | 228 | 266 | – |
| आबंध वियोजन एन्थैल्पी/($kJ\ mol^{-1}$) | 158.8 | 242.6 | 192.8 | 151.1 | – |
| $E^{\ominus}/V^{e}$ | 2.87 | 1.36 | 1.09 | 0.54 | – |

*a रेडियोधर्मी b पॉलिंग स्केल c द्रव के लिए कोष्ठ में दिया गया ताप K दर्शाता है d ठोस e अर्धसेल अभिक्रिया* $X_2(Ag) + 2e^- \rightarrow 2X^-\ (aq)$

कुछ परमाण्विक भौतिक तथा रासायनिक गुणों की प्रवृत्ति नीचे की गई है–

### 7.18.2 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

इन सभी तत्वों के बाह्यतम कोश में सात इलेक्ट्रॉन ($ns^2\ np^5$) होते हैं। जो कि उससे अगली उत्कृष्ट गैस से एक इलेक्ट्रॉन कम होता है।

### 7.18.3 परमाणु तथा आयनी त्रिज्या

अधिकतम प्रभावी नाभिकीय आवेश के कारण हैलोजनों की आयनी त्रिज्या अपने यथाक्रम आवर्ती में सबसे छोटी होती है। फ्लुओरीन की परमाणु त्रिज्या दूसरे आवर्त के अन्य तत्वों के समान बहुत छोटी होती है। क्वान्टम कोशों की संख्या में फ्लुओरीन से आयोडीन तक वृद्धि होने के कारण परमाणु तथा आयनी त्रिज्या में वृद्धि होती है।

### 7.18.4 आयनन एन्थैल्पी

इनकी इलेक्ट्रॉन त्यागने की प्रवृत्ति कम होती है। इसलिए इनकी बहुत उच्च आयनन एन्थैल्पी होती है। परमाण्विक आकार में वृद्धि होने के कारण वर्ग में नीचे की ओर आने पर आयनन एन्थैल्पी में कमी होती है।

### 7.18.5 इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी

संगत आवर्तों में हैलोजनों की इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी सबसे अधिक ऋणात्मक होती है। इसका कारण यह है कि इन तत्वों के परमाणुओं में स्थायी उत्कृष्ट गैस विन्यास से केवल एक इलेक्ट्रॉन कम होता है। वर्ग में नीचे जाने पर वर्ग के तत्वों की इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी कम ऋणात्मक होती जाती है। हालाँकि फ्लुओरीन की ऋणात्मक इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी क्लोरीन की तुलना में कम होती है। ऐसा फ्लुओरीन परमाणु के छोटे आकार के कारण होता है। परिणामस्वरूप फ्लुओरीन के अपेक्षाकृत छोटे 2p कक्षकों में प्रबल अंतरइलेक्ट्रॉनिक प्रतिकर्षण होते हैं। अत: आने वाला इलेक्ट्रॉन ज़्यादा आकर्षण अनुभव नहीं करता।

### 7.18.6 विद्युत्ऋणात्मकता

इनकी विद्युत्ऋणात्मकता बहुत उच्च होती है। वर्ग में नीचे की ओर विद्युत्ऋणात्मकता में कमी होती जाती है। आवर्त सारणी में फ्लुओरीन सबसे अधिक विद्युत्ऋणात्मक तत्व हैं।

**उदाहरण 7.14** आवर्त सारणी में यथा क्रम आवर्त में हैलोजन की अधिकतम ऋणात्मक इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी क्यों होती है?

**हल** हैलोजन अपने यथाक्रम आवर्त में बहुत छोटे आकार के होते हैं। अत: इन पर उच्च प्रभावी नाभिकीय आवेश होता है; फलत: ये आसानी से एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर उत्कृष्ट गैसों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त कर लेते हैं।

© NCERT not to be republished

## 7.18.7 भौतिक गुण

हैलोजन अपने भौतिक गुणों में अबाध विचरण दर्शाते हैं। फ्लुओरीन तथा क्लोरीन गैस हैं, ब्रोमीन एक द्रव तथा आयोडीन एक ठोस है। बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ इनके गलनांक तथा क्वथनांकों में नियमित रूप से वृद्धि होती है। सभी हैलोजन रंगीन होते हैं। इसका कारण यह है कि दृश्य प्रक्षेत्र में विकिरणों का अवशोषण होता है तथा बाह्यतम कोश के इलेक्ट्रॉन उत्तेजित होकर उच्च ऊर्जा स्तर में चले जाते हैं। विकिरण के भिन्न-भिन्न क्वान्टम अवशोषित करने के कारण वे अलग-अलग रंग प्रदर्शित करते हैं जैसे फ्लुओरीन पीला, क्लोरीन हरापन लिए हुए पीला, ब्रोमीन लाल तथा आयोडीन बैंगनी रंग का होता है। फ्लुओरीन तथा क्लोरीन जल से अभिक्रिया करती हैं। ब्रोमीन तथा आयोडीन जल में अल्प विलेय हैं परंतु बहुत से कार्बनिक विलायकों जैसेकि क्लोरोफार्म, कार्बन टेट्राक्लोराइड, कार्बन डाईसल्फाइड, हाइड्रोकार्बन में विलेय हैं तथा रंगीन विलयन बनती हैं।

एक रोचक अपवाद सारणी 7.8 में यह देखने को मिलता है कि $Cl_2$ की तुलना में फ्लुओरीन $F_2$ की वियोजन एन्थैल्पी का मान कम है। जबकि क्लोरीन के बाद $X-X$ आबंध वियोजन एन्थैल्पी के मानों में आपेक्षित प्रवृत्ति पाई जाती है, $Cl-Cl > Br-Br > I-I$। इस असंगति का एक कारण $F_2$ के एकाकी युगलों के मध्य इलेक्ट्रॉन - इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण का सापेक्षत: अधिक होना है जो कि क्लोरीन की तुलना में एक दूसरे के अधिक सन्निकट हैं।

**उदाहरण 7.15** यद्यपि फ्लुओरीन की इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी क्लोरीन की तुलना में कम ऋणात्मक है लेकिन फ्लुओरीन, क्लोरीन की अपेक्षा प्रबल ऑक्सीकारक है, क्यों?

**हल** यह इस कारण है क्योंकि–

(i) $F-F$ आबंध की वियोजन एन्थैल्पी कम है (सारणी 7.8)।

(ii) $F^-$ की जलयोजन एन्थैल्पी उच्च है (सारणी 7.8)।

## 7.18.8 रासायनिक गुण

**ऑक्सीकरण अवस्थाएं तथा रासायनिक क्रियाशीलता की प्रवृत्ति—**

सभी हैलोजन $-1$ ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करती हैं तथापि क्लोरीन, ब्रोमीन तथा आयोडीन $+1$, $+3$, $+5$ तथा $+7$ ऑक्सीकरण अवस्थाएं भी प्रदर्शित करती हैं। जैसा कि नीचे स्पष्ट किया गया है।

| | ns | np | nd | |
|---|---|---|---|---|
| हैलोजन परमाणु मूल अवस्था (ग्राउंड अवस्था) में (फ्लुओरीन को छोड़कर) | ↑↓ | ↑↓ ↑↓ ↑ |   | 1 अयुगलित इलेक्ट्रॉन –1 या +1 ऑक्सीकरण अवस्था का स्पष्टीकरण देता है |
| प्रथम उत्तेजित अवस्था | ↑↓ | ↑↓ ↑ ↑ | ↑ | 3 अयुगलित इलेक्ट्रॉन +3 ऑक्सीकरण अवस्था का स्पष्टीकरण देता है |
| द्वितीय उत्तेजित अवस्था | ↑↓ | ↑ ↑ ↑ | ↑ ↑ | 5 अयुगलित इलेक्ट्रॉन +5 ऑक्सीकरण अवस्था का स्पष्टीकरण देता है। |
| तृतीय उत्तेजित अवस्था | ↑ | ↑ ↑ ↑ | ↑ ↑ ↑ | 7 अयुगलित इलेक्ट्रॉन +7 ऑक्सीकरण अवस्था का स्पष्टीकरण देता है |

क्लोरीन, ब्रोमीन तथा आयोडीन की उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाएं मुख्यतया तब प्राप्त होती हैं जब हैलोजन छोटे तथा उच्च विद्युत ऋणात्मकता वाले फ्लुओरीन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं के साथ संयोग करते हैं, जैसे– अंतराहैलोजनों, ऑक्साइडों तथा ऑक्सोअम्लों में

© NCERT not to be republished

+4 व +6 ऑक्सीकरण अवस्थाएं क्लोरीन तथा ब्रोमीन के ऑक्साइडों तथा ऑक्सोअम्लों में पाई जाती हैं। फ्लुओरीन के परमाणु के संयोजकता कोश में कोई $d$ कक्षक नहीं होता। अतः यह अपने अष्टक का प्रसार नहीं कर सकता। सबसे अधिक विद्युत ऋणात्मकता होने के कारण यह केवल –1 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है।

सभी हैलोजन अतिक्रियाशील होते हैं। ये धातु तथा अधातुओं के साथ अभिक्रिया कर हैलाइड बनाते हैं। वर्ग में नीचे की ओर जाने पर हैलोजनों की क्रियाशीलता कम होती है।

एक इलेक्ट्रॉन तत्काल प्रतिग्रहण कर लेने की प्रवृत्ति के कारण हैलोजनों की प्रबल ऑक्सीकारक प्रकृति होती है। $F_2$ प्रबलतम ऑक्सीकारक हैलोजन है और यह दूसरे हैलाइड आयनों को विलयन में या यहाँ तक कि ठोस प्रावस्था में भी ऑक्सीकृत कर देती है। सामान्यतया एक हैलोजन उच्च परमाणु क्रमांक के हैलाइड आयनों को ऑक्सीकृत करती है।

$F_2 + 2X^- \rightarrow 2F^- + X_2$ (X=Cl, Br या I)

$Cl_2 + 2X^- \rightarrow 2Cl^- + X_2$ (X=Br या I)

$Br_2 + 2I^- \rightarrow 2Br^- + I_2$

वर्ग में नीचे की ओर जाने पर हैलोजनों के जलीय विलयन में घटती हुई ऑक्सीकारक प्रवृत्ति की पुष्टि उनके मानक इलैक्ट्रोड विभावों से होती है। सारणी 7.8 जो कि नीचे दर्शाए गए प्राचलों पर निर्भर करते हैं–

$$\frac{1}{2}X(g) \xrightarrow{1/2\,\Delta_{\text{वियोजन}}H^{\ominus}} X(g) \xrightarrow{\Delta_{eg}H^{\ominus}} X^-(g) \xrightarrow{\Delta_{\text{जलयोजन}}H^{\ominus}} X^-(aq)$$

हैलोजनों की तुलनात्मक ऑक्सीकारक सामर्थ्य को उनकी जल के साथ अभिक्रिया से और अधिक समझा जा सकता है। फ्लुओरीन जल को ऑक्सीजन में ऑक्सीकृत कर देती है। जबकि क्लोरीन तथा ब्रोमीन जल के साथ अभिक्रिया कर संगत हाइड्रोहैलिक और हाइपोहैलस अम्ल बनाती हैं। आयोडीन की जल के साथ अभिक्रिया अस्वतः प्रवर्तित है।

वास्तव में, $I^-$ अम्लीय माध्यम में ऑक्सीजन द्वारा ऑक्सीकृत किया जा सकता है, जो कि फ्लुओरीन द्वारा प्रदर्शित अभिक्रिया का ठीक विपरीत है।

$$2F_2(g) + 2H_2O(l) \rightarrow 4H^+(aq) + 4F^-(aq) + O_2(g)$$

$$X_2(g) + H_2O(l) \rightarrow HX(aq) + HOX(aq)$$

(जहाँ X = Cl या Br)

$$4I^-(aq) + 4H^+(aq) + O_2(g) \rightarrow 2I_2(s) + 2H_2O(l)$$

## फ्लुओरीन का असामान्य व्यवहार

$p$-ब्लाक में द्वितीय आवर्त में उपस्थित अन्य तत्वों की भाँति फ्लुओरीन भी कई गुणों में असामान्य है। उदाहरण के लिए आयनन एन्थैल्पी, विद्युत ऋणात्मकता तथा विद्युत विभव, यह सभी फ्लुओरीन के लिए, अन्य हैलोजनों की प्रवृत्तियों के आधार पर अपेक्षित मानों से उच्च होते हैं। इसके अतिरिक्त आयनी तथा सहसंयोजी त्रिज्या, गलनांक, क्वथनांक, आबंध वियोजन एन्थैल्पी तथा इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी अपेक्षित मानों से भी बहुत कम होते हैं। फ्लुओरीन का असामान्य व्यवहार इसके छोटे आकार, उच्च विद्युत ऋणात्मकता, निम्न F – F बंध वियोजन एन्थैल्पी तथा संयोजकता कोश में कक्षकों की अनुपलब्धता के कारण होता है।

फ्लुओरीन की अधिकांश अभिक्रियाएं उष्माक्षेपी होती हैं (इसका मुख्य कारण है दूसरे तत्वों के साथ इसके छोटे तथा प्रबल आबंधों को बनना)। यह केवल एक ऑक्सोअम्ल बनाती है जबकि दूसरे हैलोजन कई ऑक्सोअम्ल बनाते हैं। हाइड्रोजन फ्लुओराइड प्रबल हाइड्रोजन आबंधों के कारण एक द्रव है (क्वथनांक 293 K)। हाइड्रोजन बंध का कारण फ्लुओरीन का छोटा आकार तथा अधिक विद्युत्ऋणात्मकता है दूसरे हाइड्रोजन हैलाइड जिनका आकार बड़ा है तथा विद्युत्ऋणात्मकता कम है, गैसें हैं।

**(i) हाइड्रोजन के प्रति अभिक्रियाशीलता**

ये सभी हाइड्रोजन के साथ अभिक्रिया कर हाइड्रोजन हैलाइड बनाती हैं। परंतु फ्लुओरीन से आयोडीन तक हाइड्रोजन के प्रति बंधुता में कमी आती है। हाइड्रोजन हैलाइड जल में विलेय होकर हाइड्रोहैलिक अम्ल बनाते हैं। हाइड्रोजन हैलाइडों के कुछ गुणों को सारणी 7.9 में दिया गया है। इन अम्लों की अम्लीय सामर्थ्य निम्न क्रम में है– HF < HCl < HBr < HI। इन हैलाइडों का स्थायित्व वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर घटता है। इसका कारण आबंध (H – X) वियोजन एन्थैल्पी में कमी का क्रम, H – F > H – Cl > H – Br > H – I, होना है।

**सारणी 7.9– हाइड्रोजन हैलाइडों के गुण**

| गुण | HF | HCl | HBr | HI |
|---|---|---|---|---|
| गलनांक/K | 190 | 159 | 185 | 222 |
| क्वथनांक/K | 293 | 189 | 206 | 238 |
| आबंध दूरी (H – X)/pm | 91.7 | 127.4 | 141.4 | 160.9 |
| $\Delta_{\text{वियोजन}} H^{\ominus}$/kJ mol$^{-1}$ | 574 | 432 | 363 | 295 |
| pKa | 3.2 | –7.0 | –9.5 | –10.0 |

**(ii) ऑक्सीजन के प्रति अभिक्रियाशीलता**

हैलोजन ऑक्सीजन से संयोग कर बहुत से ऑक्साइड बनाते हैं परंतु इनमें से अधिकांश अस्थायी होते हैं। फ्लुओरीन दो ऑक्साइड, $OF_2$ तथा $O_2F_2$ बनाती है परंतु केवल $OF_2$ ही 298 K ताप पर स्थायी होता है। ये ऑक्साइड आवश्यक रूप से ऑक्सीजन फ्लोराइड हैं क्योंकि फ्लुओरीन की विद्युत ऋणात्मकता ऑक्सीजन से अधिक है। ये दोनों प्रबल फ्लुओरीनन कारक हैं। $O_2F_2$, प्लूटोनियम को $PuF_6$ में ऑक्सीकृत कर देता है। इस प्रकार इस अभिक्रिया का उपयोग भुक्तशेष नाभिकीय ईंधन से प्लूटोनियम को $PuF_6$ के रूप में हटाने हेतु किया जाता है।

क्लोरीन, ब्रोमीन तथा आयोडीन भी ऑक्साइड बनाती हैं जिनमें इन हैलोजनों की ऑक्सीकरण संख्या +1 से +7 तक होती है। गतिज तथा उष्मागतिक कारकों के संयोग के कारण सामान्यतया हैलोजनों द्वारा निर्मित ऑक्साइडों के स्थायित्व का घटता क्रम 1 > Cl > Br होता है। आयोडीन के ऑक्साइडों के अधिक स्थायित्व का कारण ऑक्सीजन एवं आयोडीन के मध्य बंध की अधिक ध्रुवणता है। $d$-कक्षकों की उपलब्धता के कारण क्लोरीन ऑक्सीजन के साथ बहुआबंध बनाती है। इससे स्थायित्व की वृद्धि होती है। ब्रोमीन में दोनों गुणों का अभाव होता है, अतः इसके ऑक्साइड सबसे कम स्थायी होते हैं। हैलोजनों के उच्चतर ऑक्साइडों की प्रवृत्ति निम्नतर ऑक्साइड्स की अपेक्षा अधिक स्थायी होने की होती है।





©NCERT not to be republished

क्लोरीन के ऑक्साइड $Cl_2O$, $ClO_2$, $Cl_2O_6$ तथा $Cl_2O_7$ अत्यधिक क्रियाशील ऑक्सीकारक तथा विस्फोटक प्रवृत्ति के होते हैं। $ClO_2$ का उपयोग कागज़ की लुगदी तथा वस्त्रों के विरंजीकरण और पीने के पानी के शुद्धिकरण में किया जाता है।

ब्रोमीन के ऑक्साइड, $Br_2O$, $BrO_2$, $BrO_3$ सबसे कम स्थायी होते हैं (मध्य पंक्ति अनियमितता) तथा इनका अस्तित्व केवल कम ताप पर होता है। ये बहुत प्रबल ऑक्सीकारक होते हैं।

आयोडीन के ऑक्साइड, $I_2O_4$, $I_2O_5$, $I_2O_7$ अविलेय ठोस है तथा गरम करने पर विघटित हो जाते हैं। $I_2O_5$ बहुत अच्छा ऑक्सीकारक है तथा इसका उपयोग कार्बन मोनोक्साइड के आकलन में होता है।

**(iii) धातुओं के प्रति अभिक्रियाशीलता**

हैलोजन धातु के साथ अभिक्रिया करके धातु हैलाइड बनाते हैं। उदाहरणार्थ, ब्रोमीन मैग्नीशियम के साथ अभिक्रिया करके मैग्नीशियम ब्रोमाइड देता है

$$Mg(s) + Br_2\ (l) \rightarrow Mg\ Br_2\ (s)$$

हैलाइड के आयनिक गुण इस क्रम में कम होते हैं– $MF > MCl > MBr > MI$ जहाँ M, एकसंयोजी धातु है।

यदि धातु एक से अधिक ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित करती हैं तो उच्च ऑक्सीकरण अवस्था वाले हैलाइड, निम्न ऑक्सीकरण अवस्था वाले हैलाइडों से अधिक सहसंयोजक होंगे। उदाहरण के लिए $SnCl_2$, $PbCl_2$, $SbCl_3$ तथा $UF_4$ की अपेक्षा क्रमशः $SnCl_4$, $PbCl_4$, $SbCl_5$ तथा $UF_6$ अधिक सहसंयोजक होते हैं।

**(iv) हैलोजन की अभिक्रियाशीलता अन्य हैलोजनों के प्रति**

हैलोजन अन्य हैलोजनों के साथ संयोग कर बहुत से यौगिक बनाते हैं, जो अंतरा हैलोजेन कहलाते हैं जिनके प्रकार हैं– $XX'$, $XX'_3$, $XX'_5$ तथा $XX'_7$ जहाँ X– बड़े आकार का हैलोजन तथा X' छोटे आकार का हैलोजन है।

**उदाहरण 7.16** फ्लुओरीन केवल –1 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है जबकि अन्य हैलोजन +1, +3, +5 तथा +7 ऑक्सीकरण अवस्थाएं भी प्रदर्शित करते हैं। व्याख्या कीजिए।

**हल** फ्लुओरीन सबसे अधिक विद्युत ऋणात्मक तत्व है तथा कोई धनात्मक ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित नहीं कर सकती। दूसरे हैलोजनों में *d* कक्षक होते हैं तथा वह अपने अष्टक का विस्तार करके +1, +3, +5 तथा +7 ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित कर सकते हैं।

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**7.26** आबंध वियोजन एन्थैल्पी, इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी तथा जलयोजन एन्थैल्पी जैसे प्राचलों को महत्व देते हुए $F_2$ तथा $Cl_2$ की ऑक्सीकारक क्षमता की तुलना कीजिए।

**7.27** दो उदाहरणों द्वारा फ्लुओरीन के असामान्य व्यवहार को दर्शाइए।

**7.28** समुद्र कुछ हैलोजन का मुख्य स्रोत है। टिप्पणी कीजिए।





© NCERT not to be republished

## 7.19 क्लोरीन

शैले ने 1774 में HCl पर $MnO_2$ की अभिक्रिया द्वारा क्लोरीन को खोजा था। 1810 में डेवी ने इसकी तात्विक प्रकृति को स्थापित किया तथा इसके रंग के आधार पर इसे क्लोरीन नाम दिया। (ग्रीक, *Chloros* – हरित-पीला)

### विरचन

इसे निम्नलिखित में से किसी भी विधि द्वारा बनाया जा सकता है—

(i) सांद्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल को मैंगनीज डाइऑक्साइड के साथ गर्म करके

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

परंतु, HCl के स्थान पर नमक तथा सांद्र $H_2SO_4$ का मिश्रण उपयोग में लिया जाता है।

(ii) पोटैशियम परमैंगनेट की HCl से अभिक्रिया करने पर

$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2$$

### क्लोरीन का उत्पादन

(i) डेकॉन विधि – इनमें 723 K पर हाइड्रोजन क्लोराइड गैस का $CuCl_2$ (उत्प्रेरक) की उपस्थिति में वायुमंडलीय ऑक्सीजन द्वारा ऑक्सीकरण करते हैं।

$$4HCl + O_2 \xrightarrow{CuCl_2} 2Cl_2 + 2H_2O$$

(ii) वैद्युतअपघटन प्रक्रम – क्लोरीन लवण जल (सांद्र NaCl विलयन) के वैद्युतअपघटन द्वारा प्राप्त की जाती है) क्लोरीन ऐनोड पर प्राप्त होती है। यह बहुत से रासायनिक उद्योगों में सहउत्पाद के रूप में भी प्राप्त होती है।

### गुण

यह तीखी गंध वाली, दमघोंटू हरित-पीली गैस है। यह वायु से 2.5 गुना भारी है। यह हरित-पीले द्रव के रूप में आसानी से द्रवित की जा सकती है जो कि 239 K पर उबलती है। यह जल में विलेय है।

क्लोरीन बहुत सी धातुओं तथा अधातुओं के साथ क्रिया कर क्लोराइड बनाती है।

$$2Al + 3Cl_2 \rightarrow 2AlCl_3$$

$$2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$$

$$2\,Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$$

$$P_4 + 6Cl_2 \rightarrow 4PCl_3$$

$$S_8 + 4Cl_2 \rightarrow 4S_2Cl_2$$

इसकी हाइड्रोजन के प्रति अत्यधिक बंधुता होती है। यह हाइड्रोजन युक्त यौगिकों के साथ अभिक्रिया कर HCl बनाती है।

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

$$H_2S + Cl_2 \rightarrow 2HCl + S$$

$$C_{10}H_{16} + 8Cl_2 \rightarrow 16HCl + 10C$$

ठंडे तथा तनुक्षारकों के साथ, क्लोरीन क्लोराइड और हाइपोक्लोराइट का मिश्रण देती है। परंतु गरम तथा सांद्र क्षारकों के साथ, क्लोराइड तथा क्लोरेट बनते हैं।





© NCERT not to be republished

$2NaOH + Cl_2 \rightarrow NaCl + NaOCl + H_2O$
(ठंडा तथा तनु)

$6\ NaOH + 3Cl_2 \rightarrow 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$
(गरम तथा सांद्र)

शुष्क बुझे हुए चूने के साथ यह विरंजक चूर्ण (ब्लीचिंग पाउडर) देती है।
गर्म तथा सांद्र विरंजक चूर्ण का संघटन $Ca(OCl)_2 \cdot CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 2H_2O$ है।

क्लोरीन हाइड्रोकार्बनों के साथ अभिक्रिया करती है तथा संतृप्त हाइड्रोकार्बनों के साथ प्रतिस्थापन उत्पाद और असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों के साथ योगज उत्पाद देती है। उदाहरणार्थ—

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{UV} CH_3Cl + HCl$$
मेथेन — मेथिल क्लोराइड

$$C_2H_4 + Cl_2 \xrightarrow{\text{कक्ष ताप}} C_2H_4Cl_2$$
एथीन — 1, 2– डाइक्लोरोएथेन

HCl तथा HOCl के निर्माण के कारण क्लोरीन जल का पीला रंग उड़ जाता है। इस प्रकार प्राप्त हाइपोक्लोरस अम्ल (HOCl) नवजात ऑक्सीजन देता है जो कि क्लोरीन के विरंजक तथा ऑक्सीकारक गुणों के लिए उत्तरदायी है।

(i) क्लोरीन फेरस को फेरिक तथा सल्फाइट को सल्फेट में आक्सीकृत करती है, यह सल्फर डाइऑक्साइड को सल्फर ट्राइऑक्साइड में तथा आयोडीन को आयोडेट में आक्सीकृत करती है जो जल की उपस्थिति में क्रमशः सल्फ्यूरिक अम्ल तथा आयोडिक अम्ल देते हैं।

$$2\ FeSO_4 + H_2SO_4 + Cl_2 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2HCl$$
$$Na_2SO_3 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + 2\ HCl$$
$$SO_2 + 2H_2O + Cl_2 \longrightarrow H_2SO_4 + 2\ HCl$$
$$I_2 + 6\ H_2O + 5\ Cl_2 \longrightarrow 2\ HIO_3 + 10\ HCl$$

(ii) क्लोरीन एक प्रबल विरंजक है, विरंजन क्रिया ऑक्सीकरण के कारण होती है। यह नमी की उपस्थिति में वानस्पतिक अथवा कार्बनिक पदार्थों को विरंजित करती है। क्लोरीन का विरंजक प्रभाव स्थायी होता है।

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow 2HCl + O$$
रंगीन पदार्थ + O → रंगहीन पदार्थ

## उपयोग

इसका उपयोग (i) काष्ठ लुगदी (कागज़ तथा रेऑन के उत्पादन में आवश्यक होती है।), कपास तथा वस्त्रों के विरंजन में (ii) सोने तथा प्लैटिनम के निष्कर्षण में (iii) रंजकों, औषधों तथा कार्बनिक पदार्थों जैसे $CCl_4$, $CHCl_3$, DDT, प्रशीतकों इत्यादि के उत्पादन में (iv) पीने के जल को निर्जम (जीवाणुरहित) करने में (v) विषैली गैसों, जैसे फ़ॉसज़ीन ($COCl_2$) अश्रु गैस ($CCl_3NO_2$), मस्टर्ड गैस ($ClCH_2CH_2SCH_2CH_2Cl$) के बनाने में होता है।



2022-23

© NCERT not to be republished

**उदाहरण 7.17** $Cl_2$ की गर्म तथा सांद्र NaOH के साथ अभिक्रिया की संतुलित रासायनिक समीकरण लिखिए। क्या यह अभिक्रिया असमानुपातन अभिक्रिया है? औचित्य बतलाइए।

**हल** $3Cl_2 + 6NaOH \rightarrow 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$

हाँ, क्लोरीन शून्य ऑक्सीकरण अवस्था से –1 तथा +5 ऑक्सीकरण अवस्थाओं में परिवर्तित होती है।

### पाठ्यनिहित प्रश्न

**7.29** $Cl_2$ की विरंजक क्रिया का कारण बताइए।

**7.30** उन दो विषैली गैसों के नाम बताइए जो क्लोरीन गैस से बनाई जाती हैं।

## 7.20 हाइड्रोजन क्लोराइड

यह अम्ल 1648 में ग्लैबर ने साधारण लवण (नमक) को सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गर्म कर प्राप्त किया। 1810 में डेवी ने प्रदर्शित किया कि यह हाइड्रोजन तथा क्लोरीन का यौगिक है।

### विरचन

प्रयोगशाला में यह सोडियम क्लोराइड को सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम करके बनाया जाता है।

$$NaCl + H_2SO_4 \xrightarrow{420\,K} NaHSO_4 + HCl$$

$$NaHSO_4 + NaCl \xrightarrow{823\,K} Na_2SO_4 + HCl$$

HCl गैस को सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल में प्रवाहित करके शुष्क किया जा सकता है।

### गुण

यह रंगहीन व तीक्ष्ण गंध वाली गैस है। यह आसानी से रंगहीन द्रव में द्रवित हो जाती है (क्वथनांक 189 K) तथा श्वेत क्रिस्टलीय ठोस के रूप में जम जाती है (हिमांक 159 K)। यह पानी में अत्यधिक विलेय है तथा निम्न प्रकार से आयनित होती है–

$$HCl(g) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq) \quad K_a = 10^7$$

इसका जलीय विलयन को हाइड्रोक्लोरिक अम्ल कहते हैं। वियोजन स्थिरांक का उच्च मान प्रदर्शित करता है कि यह जल में एक प्रबल अम्ल है। यह आमोनिया से अभिक्रिया करती है तथा $NH_4Cl$ के श्वेत धूम देती है।

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

सांद्र HCl के तीन भाग तथा सांद्र $HNO_3$ के एक भाग को मिलाने पर एक्वारेजिया बनता है। जो कि सोने तथा प्लैटिनम जैसी अक्रिय धातुओं (जैसे सोना, प्लैटिनम) को घोलने के लिए काम में लाया जाता है।

$$Au + 4H^+ + NO_3^- + 4Cl^- \rightarrow AuCl_4^- + NO + 2H_2O$$

$$3Pt + 16H^+ + 4NO_3^- + 18Cl^- \rightarrow 3PtCl_6^{2-} + 4NO + 8H_2O$$

© NCERT not to be republished

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल दुर्बल अम्लों के लवणों जैसे कार्बोनेट, हाइड्रोजन कार्बोनेट, सल्फाइट इत्यादि को विघटित कर देता है।

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2$$
$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2$$
$$Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + SO_2$$

### उपयोग

इसके उपयोग हैं–

(i) क्लोरीन, अमोनियम क्लोराइड तथा ग्लूकोस (अन्न स्टार्च से) के उत्पादन में,
(ii) अस्थियों से सारेस निकालने और अस्थि कोयले के शुद्धिकरण में, तथा
(iii) औषध में तथा प्रयोगशाला अभिकर्मक के रूप में।

**उदाहरण 7.18** HCl सूक्ष्म चूर्णित लोहे से अभिक्रिया करने पर फेरस क्लोराइड बनता है, न कि फेरिक क्लोराइड, क्यों?

**हल** इसकी आयरन से अभिक्रिया में $H_2$ बनती है। हाइड्रोजन का मुक्त होना फेरिक क्लोराइड के बनने को रोकता है।

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$$

## 7.21 हैलोजनों के ऑक्सोअम्ल

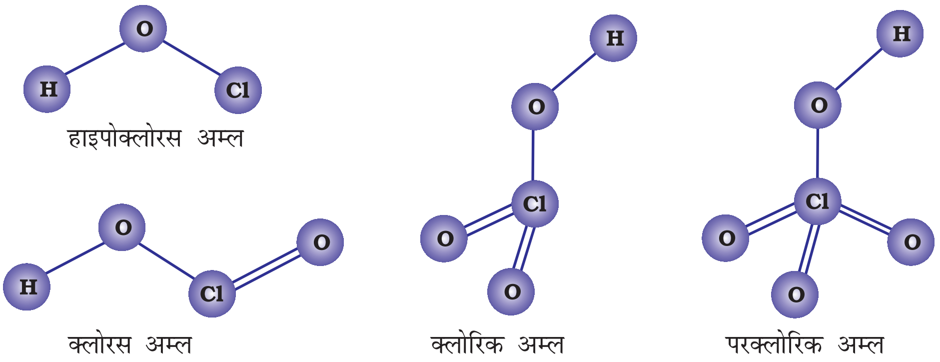
उच्च विद्युत ऋणात्मकता तथा छोटे आकार के कारण फ्लूओरीन एक मात्र ऑक्सोअम्ल HOF बनाती है जो फ्लूओरिक (1) अम्ल या हाइपोफ्लूओरस अम्ल कहता है। अन्य हैलोजन अनेक ऑक्सोअम्ल बनाते हैं। जिनमें से अधिकांश शुद्ध रूप में पृथक नहीं किए जा सकते। ऑक्सोअम्ल केवल जलीय विलयन में अथवा लवण के रूप में स्थायी है।

हैलोजनों के ऑक्सोअम्ल सारणी 7.10 में दिए गए हैं तथा उनकी संरचनाएं चित्र 7.8 में दी गई हैं।

सारणी 7.10– हैलोजनों के ऑक्सोअम्ल

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| हेलिक (I) अम्ल (हाइपोहेलस अम्ल) | **HOF** (हाइपोफ्लुओरस अम्ल) | **HOCl** (हाइपोक्लोरस अम्ल) | **HOBr** (हाइपो ब्रोमस अम्ल) | **HOI** (हाइपोआयोडस अम्ल) |
| हेलिक (III) अम्ल (हेलस अम्ल) | – | **HOClO** (क्लोरस अम्ल) | – – | – – |
| हेलिक (V) अम्ल (हेलिक अम्ल) | – – | **$HOClO_2$** (क्लोरिक अम्ल) | **$HOBrO_2$** (ब्रोमिक अम्ल) | **$HOIO_2$** (आयोडिक अम्ल) |
| हेलिक (VII) अम्ल (पर हेलिक अम्ल) | – – | **$HOClO_3$** (परक्लोरिक अम्ल) | **$HOBrO_3$** (परब्रोमिक अम्ल) | **$HOIO_3$** (परआयोडिक अम्ल) |

© NCERT not to be republished




*चित्र 7.8– क्लोरीन के ऑक्सोअम्लों की संरचनाएं*

## 7.22 अंतराहैलोजन यौगिक

जब दो भिन्न हैलोजन एक दूसरे से अभिक्रिया करते हैं तब अंतराहैलोजन यौगिक बनते हैं। इन्हें सामान्य संघटनों $XX'$ , $XX'_3$, $XX'_5$ तथा $XX'_7$ से प्रदर्शित किया जा सकता है। जहाँ X बड़े आकार वाला हैलोजन है तथा $X'$ छोटे आकार वाला, एवं X, $X'$ की तुलना में अधिक विद्युत धनात्मक है। जैसे-जैसे X और $X'$ की त्रिज्याओं का अनुपात बढ़ता है, प्रति अणु परमाणुओं की संख्या भी बढ़ती है। अतः आयोडीन (VII) फ्लोराइड में परमाणुओं की संख्या अधिकतम होनी चाहिए। क्योंकि I और F के बीच त्रिज्याओं का अनुपात अधिकतम है। इसीलिए इसका सूत्र $1F_7$ होता है जिसमें परमाणुओं की संख्या अधिकतम है।

### विरचन

अंतराहैलोजन यौगिक सीधे संयोग द्वारा या किसी हैलोजन की एक निम्नतर अंतराहैलोजन यौगिक पर अभिक्रिया द्वारा बनाए जा सकते हैं। निर्मित उत्पाद कुछ विशिष्ट परिस्थितियों पर निर्भर करते हैं। जैसे–

$$Cl_2 + F_2 \xrightarrow{437\,K} 2ClF$$
(सम आयतन)

$$Cl_2 + 3F_2 \xrightarrow{573\,K} 2ClF_3$$
(सममोलर)

$$I_2 + Cl_2 \rightarrow 2ICl$$
(सममोलर)

$$I_2 + 3Cl_2 \rightarrow 2ICl_3$$
(आधिक्य)

$$Br_2 + 3F_2 \rightarrow 2BrF_3$$
(पानी के साथ तनुकरण)

$$Br_2 + 5F_2 \rightarrow 2BrF_5$$
(आधिक्य)

### गुण

अंतराहैलोजन यौगिकों के कुछ गुण सारणी 7.11 में दिए गए हैं।

ये सभी सहसंयोजक अणु होते हैं और प्रतिचुंबकीय प्रकृति के होते हैं। ClF के अतिरिक्त जो कि 298K पर एक गैस है, ये सभी वाष्पशील ठोस या द्रव हैं। इनके भौतिक गुण अवयवी हैलोजनों के मध्यवर्ती होते हैं। केवल यह अंतर होता है कि इनके गलनांक व क्वथनांक अपेक्षित मानों से थोड़े उच्च होते हैं।

इनकी रासायनिक अभिक्रियाओं की तुलना पृथक अवयवी हैलोजनों से की जा सकती है। सामान्यतया अंतरा हैलोजन यौगिक हैलोजनों की अपेक्षा अधिक क्रियाशील होते हैं (फ्लुओरीन के अतिरिक्त)। ऐसा अंतरा हैलोजनों के X–X' आबंधों का हैलोजनों के X–X आबंधों की तुलना में दुर्बल होने के कारण होता है (F–F आबंध को छोड़कर)। ये सभी जल अपघटित होकर छोटे हैलोजन के संगत हैलाइड आयन, और बड़े हैलोजन के संगत

© NCERT not to be republished



2022-23

हाइपोहैलाइट (जब XX') हैलाइट (जब $XX'_3$), हैलेट (जब $XX'_5$) तथा परहैलेट (जब $XX'_7$) आयन देते हैं।

$$XX' + H_2O \rightarrow HX' + HOX$$

इनकी आण्विक संरचनाएं बहुत रोचक होती हैं जो कि VSEPR सिद्धांत के आधार पर समझाई जा सकती हैं (उदाहरण 7.19)। $XX_3$ यौगिकों की संरचना बंकित T-आकार की, $XX_5$ यौगिकों की संरचना वर्गाकार पिरैमिडी तथा $XF_7$ की संरचना पंचकोणीय द्विपिरैमिडी होती है (सारणी 7.11)।

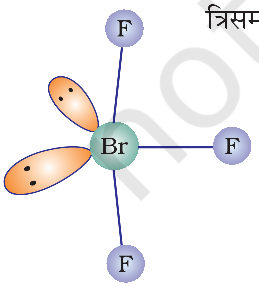
**सारणी 7.11– अंतरायौगिकों के कुछ गुण**

| प्रकार सूत्र | | भौतिक अवस्था तथा रंग | संरचना |
|---|---|---|---|
| $XX'_1$ | ClF | रंगहीन गैस | – |
| | BrF | फीकी भूरी गैस | – |
| | $IF^a$ | स्पेक्ट्रमिकी द्वारा संसूचित | – |
| | $BrCl^b$ | गैस | – |
| | ICl | रूबी लाल ठोस (α-रूप) | – |
| | | भूरा लाल, ठोस (β-रूप) | – |
| | IBr | काला ठोस | – |
| $XX'_3$ | $ClF_3$ | रंगहीन गैस | बंकित T-आकृति |
| | $BrF_3$ | पीला हरा द्रव | बंकित T-आकृति |
| | $IF_3$ | पीला पाउडर | बंकित T-आकृति* |
| | $ICl_3^c$ | नारंगी ठोस | बंकित T-आकृति* |
| $XX'_5$ | $IF_5$ | रंगहीन गैस परंतु 77K के नीचे ठोस | वर्ग पिरैमिडी |
| | $BrF_5$ | रंगहीन द्रव | वर्ग पिरैमिडी |
| | $ClF_5$ | रंगहीन द्रव | वर्ग पिरैमिडी |
| $XX'_7$ | $IF_7$ | रंगहीन गैस | पंचकोणीय द्विपिरैमिडी |

[a] *बहुत अस्थायी* [b] *शुद्ध ठोस कमरे के ताप पर ज्ञात* [c] *Cl-सेतु द्वितय बनाता है* $(I_2Cl_6)$ * *अनिश्चित*

**उदाहरण 7.19** VSEPR सिद्धांत के आधार पर $BrF_3$ की आकृति की व्याख्या कीजिए।

**हल** केंद्रीय परमाणु Br के संयोजकता कोश में सात इलेक्ट्रॉन हैं। इनमें से तीन इलेक्ट्रॉन तीन फ्लुओरीन परमाणुओं के साथ इलेक्ट्रॉन युगल आबंध बना लेते हैं तथा चार इलेक्ट्रॉन शेष रह जाते हैं। इस प्रकार अब तीन आबंध युगल तथा दो एकाकी युगल VSEPR सिद्धांत के अनुसार सभी इलेक्ट्रॉन युगल त्रिसमनताक्ष द्विपिरैमिडी के शीर्षों पर स्थित रहते हैं। दो एकाकी इलेक्ट्रॉन युगल निरक्षीय स्थान पर स्थित होंगे जिससे कि एकाकी युगल-एकाकी युगल तथा आबंध युगल एकाकी युगल के बीच प्रतिकर्षण न्यूनतम रहें। उल्लेखनीय है कि ये प्रतिकर्षण, आबंध युगल-आबंध युगल प्रतिकर्षण से अधिक होते हैं। इसके अतिरिक्त अक्षीय फ्लुओरीन परमाणु, एकाकी युगल-एकाकी युगल के बीच प्रतिकर्षण को कम करने के लिए निरक्षीय फ्लुओरीन परमाणु की तरफ़ झुक जाते हैं जिससे एकाकी युगल-एकाकी युगल प्रतिकर्षण न्यूनतम रहे। इस प्रकार $BrF_3$ की आकृति थोड़ी बंकित 'T' आकृति की हो जाती है।




© NCERT not to be republished

## उपयोग

यह यौगिक अजलीय विलायकों की तरह उपयोग में लाए जा सकते हैं। अंतराहैलोजन यौगिक बहुत उपयोगी है। फ्लुओरीनीकरण कारक होते हैं। $ClF_3$ तथा $BrI_3$ का उपयोग यूरेनियम $^{235}U$ के संवर्धन हेतु $UF_6$ के उत्पादन में किया जाता है।

$$U(s) + 3ClF_3(l) \rightarrow UF_6(g) + 3ClF(g)$$

### पाठ्यनिहित प्रश्न

**7.31** $I_2$ से ICl अधिक क्रियाशील क्यों है?

## 7.23 वर्ग 18 के तत्व

वर्ग 18 के तत्व हैं— हीलियम, निऑन, ऑर्गन, क्रिप्टॉन, जीनॉन, रेडॉन तथा ओगानेसन। ये सभी गैसें हैं तथा रासायनिक रूप से अक्रिय हैं ये बहुत कम यौगिक बनाती हैं इसी कारण इन्हें उत्कृष्ट गैसें कहते हैं।

### 7.23.1 उपलब्धता

रेडॉन तथा ओगानेसन के अतिरिक्त अन्य सभी उत्कृष्ट गैसें वायुमंडल में पाई जाती हैं। आयतन के अनुसार, इनकी शुष्क वायु में बाहुल्यता लगभग 1 प्रतिशत है जिसमें ऑर्गन प्रमुख अवयव है। हीलियम तथा कभी-कभी निऑन रेडियोधर्मी उत्पत्ति के खनिजों में पाए जाते हैं। जैसे पिचब्लैन्ड, मोनेज़ाइट, क्लीवाइट। हीलियम का मुख्य औद्योगिक स्रोत प्राकृतिक गैस है। जीनॉन तथा रेडॉन इस वर्ग के दुर्लभतम तत्व हैं। रेडियम ($^{226}Ra$) के विघटन उत्पाद की तरह रेडॉन प्राप्त होता है– $^{226}_{88}Ra \rightarrow ^{222}_{86}Rn + ^{4}_{2}He$

ओगानेसन का संश्लेषण $^{249}_{98}Cf$ तथा $^{48}_{20}Ca$ आयन के संघट्ट के द्वारा किया गया है।

$$^{249}_{98}Cf + ^{48}_{20}Ca \rightarrow ^{294}_{118}Og + 3n$$

ओगानेसन का संकेत Og, परमाणु संख्या 118, परमाण्विक द्रव्यमान 294 $g mol^{-1}$ तथा इलेक्ट्रॉनिक विन्यास [Rn] $5f^{14}\ 6d^{10}\ 7s^{2}\ 7p^{6}$ है। Og की केवल अल्पमात्रा ही बन पाई है इसकी अर्धायु केवल 7 मिलीसेकंड है। इसलिए इसके रसायन का मुख्यतः पूर्वानुमान ही लगाया गया है।

यहाँ ओगानेसन को छोड़कर वर्ग 18 के अन्य तत्वों के महत्वपूर्ण परमाण्विक तथा भौतिक गुण तथा इलेक्ट्रॉनिक विन्यास सारणी 7.12 में दिए गए है।

**सारणी 7.12– वर्ग 18 के तत्वों के परमाण्विक एवं भौतिक गुण**

| गुण | He | Ne | Ar | Kr | Xe | Rn* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| परमाणु क्रमांक | 2 | 10 | 18 | 36 | 54 | 86 |
| परमाण्विक द्रव्यमान (g $mol^{-1}$) | 4.00 | 20.18 | 39.95 | 83.80 | 131.30 | 222.00 |
| इलेक्ट्रॉनिक विन्यास | $1s^2$ | [He]$2s^22p^6$ | [Ne] $3s^23p^6$ | [Ar]$3d^{10}4s^24p^6$ | [Kr]$4d^{10}5s^25p^6$ | [Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$ |
| परमाणु त्रिज्या/pm | 120 | 160 | 190 | 200 | 220 | – |
| आयनन एन्थैल्पी /$kJmol^{-1}$ | 2372 | 2080 | 1520 | 1351 | 1170 | 1037 |



2022-23

© NCERT not to be republished

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी $/kJmol^{-1}$ | 48 | 116 | 96 | 96 | 77 | 68 |
| घनत्व (at STP)/$gcm^{-3}$ | $1.8\times10^{-4}$ | $9.0\times10^{-4}$ | $1.8\times10^{-3}$ | $3.7\times10^{-3}$ | $5.9\times10^{-3}$ | $9.7\times10^{-3}$ |
| गलनांक/K | – | 24.6 | 83.8 | 115.9 | 161.3 | 202 |
| क्वथनांक/K | 4.2 | 27.1 | 87.2 | 119.7 | 165.0 | 211 |
| वायुमंडलीय में अंश (% आयतन) | $5.24\times10^{-4}$ | – | $1.82\times10^{-3}$ | 0.934 | $1.14\times10^{-4}$ | $8.7\times10^{-6}$ |

** रेडियोधर्मी*

**उदाहरण 7.20** वर्ग 18 के तत्वों को उत्कृष्ट गैसों के नाम से क्यों जाना जाता है?

**हल** वर्ग 18 में उपस्थित तत्वों के संयोजकता कोशों में पूर्ण भरित कक्षक होते हैं तथा ये कुछ तत्वों के साथ केवल विशेष स्थितियों में अभिक्रिया करते हैं। जिसके कारण ये उत्कृष्ट गैसों के नाम से जाने जाते हैं।

यहाँ वर्ग के परमाण्विक, भौतिक तथा रासायनिक गुणों की प्रवृत्तियों की व्याख्या की गई है।

### 7.23.2 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

हीलियम के अतिरिक्त सभी उत्कृष्ट गैसों का सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $ns^2np^6$ होता है जो कि हीलियम के लिए $1s^2$ है (सारणी 7.14) उत्कृष्ट गैसों के बहुत से गुण जिनमें अक्रिय प्रकृति शामिल है, उनकी संवृत कोश संरचना के कारण होती है।

### 7.23.3 आयनन एन्थैल्पी

स्थायी इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के कारण इनकी गैसों में आयनन एन्थैल्पी बहुत अधिक होती है। जबकि परमाण्विक आकार में वृद्धि के साथ वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर यह कम होती जाती है।

### 7.23.4 परमाणु त्रिज्या

परमाणु क्रमांक में वृद्धि के साथ-साथ वर्ग में नीचे की ओर परमाणु त्रिज्या में वृद्धि होती है।

### 7.23.5 इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी

उत्कृष्ट गैसों का स्थायी इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होने के कारण इनकी प्रवृत्ति इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने की नहीं होती, अतः इनकी इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी का मान अधिक धनात्मक होता है।

### 7.23.6 भौतिक गुण

सभी उत्कृष्ट गैसें एक परमाण्विक हैं। यह रंगहीन, गंधहीन तथा स्वादहीन होती हैं। जल में अल्प विलेय हैं। इनके गलनांक तथा क्वथनांक अत्यधिक निम्न होते हैं, क्योंकि इन तत्वों में एक मात्र अंतरापरमाणुक अन्योन्यक्रिया दुर्बल परिक्षेपण बलों के कारण होती है। ज्ञात पदार्थों में हीलियम का क्वथनांक (4.2 K) निम्नतम होता है। हीलियम में प्रयोगशाला में प्रयुक्त होने वाले साधारण पदार्थों, जैसे कि रबर, काँच तथा प्लास्टिक में से विसरित होने का असामान्य गुण पाया जाता है।

**उदाहरण 7.21** उत्कृष्ट गैसों के क्वथनांक बहुत कम क्यों होते हैं?

**हल** उत्कृष्ट गैसें एक परमाण्विक होने के कारण इनमें दुर्बल परिक्षेपण बलों के अतिरिक्त अन्य किसी प्रकार के अंतरापरमाणुक बल कार्यरत नहीं होते, इसलिए ये अति निम्न तापों पर द्रवित होती हैं अतः इनके क्वथनांक निम्न होते हैं।

© NCERT not to be republished

## 7.23.7 रासायनिक गुण

सामान्यतया उत्कृष्ट गैसें सबसे कम क्रियाशील होती हैं। इनकी रासायनिक अभिक्रिया के प्रति अक्रियता के निम्न कारण दिए जाते हैं।

(i) उत्कृष्ट गैसों के संयोजकता कोश का पूर्णभरित इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $ns^2np^6$ होता है [हीलियम में $(1s^2)$]।

(ii) इनकी आयनन एन्थैल्पी अधिक होती है तथा इलेक्ट्रान लब्धि एन्थैल्पी अधिक धनात्मक होती है।

इनकी खोज के समय से ही इनकी सक्रियता बार-बार परखी जाती रही, परंतु इनके यौगिक बनाने के सभी प्रयास काफी समय तक असफल रहे। मार्च 1962 में नील बर्टलेट ने, जो कि उस समय ब्रिटिश कोलंबिया विश्वविद्यालय में थे, एक उत्कृष्ट गैस की क्रियाशीलता प्रेक्षित की। उन्होंने पहले एक लाल रंग का यौगिक निर्मित किया जिसे $O_2^+PtF_6^-$ सूत्र से दर्शाया जा सकता है। उन्होंने अनुभव किया कि ऑक्सीजन की प्रथम आयनन एन्थैल्पी ($1175 \text{ kJ mol}^{-1}$) जिनॉन ($1170 \text{ kJmol}^{-1}$) के लगभग बराबर है। उन्होंने Xe के इसी प्रकार के यौगिक बनाने का प्रयास किया और Xe तथा $PtF_6$ को मिलाकर लाल रंग के एक दूसरे यौगिक $Xe^+PtF_6^-$ के विरचन में सफलता प्राप्त की।

इस खोज के पश्चात् जीनॉन के बहुत से यौगिक, प्रमुख रूप से अधिक विद्युत्ऋणात्मकता वाले फ्लुओरीन एवं ऑक्सीजन तत्वों के साथ, संश्लेषित किए गए हैं।

क्रिप्टॉन के बहुत कम यौगिक ज्ञात हैं। केवल क्रिप्टॉन डाइफ्लुओराइड ($KrF_2$) का विस्तृत अध्ययन किया गया है। रेडॉन के यौगिकों का पृथक्करण नहीं हो पाया है परंतु इनकी पहचान रेडियो अनुज्ञापक (रेडियो ट्रेसर) तकनीक द्वारा की गई है। Ar, Ne तथा He का कोई भी वास्तविक यौगिक ज्ञात नहीं है।

### (क) *जीनॉन-फ्लुओरीन यौगिक*

अनुकूल प्रायोगिक परिस्थितियों में तत्वों से प्रत्यक्ष क्रिया द्वारा जीनॉन तीन प्रकार के द्विअंगी फ्लुओराइड, $XeF_2$, $XeF_4$ तथा $XeF_6$ बनाती है।

$$Xe(g) + F_2(g) \xrightarrow{673\text{ K, 1 bar}} XeF_2(s)$$
(जीनॉन आधिक्य में)

$$Xe(g) + 2F_2(g) \xrightarrow{873\text{ K, 7 bar}} XeF_4(s)$$
(1 : 5 अनुपात)

$$Xe(g) + 3F_2(g) \xrightarrow{573\text{ K, 60–70 bar}} XeF_6(s)$$
(1 : 20 अनुपात)

$XeF_6$ को $XeF_4$ तथा $O_2F_2$ की 143K ताप पर अन्यन्यक्रिया से भी बनाया जाता है।

$$XeF_4 + O_2F_2 \rightarrow XeF_6 + O_2$$

$XeF_2$, $XeF_4$ तथा $XeF_6$ रंगहीन, क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ हैं जो कि 298 K ताप पर आसानी से उर्ध्वपातित हो जाते हैं। यह प्रबल फ्लुओरीनीकरण कर्मक हैं। लेश मात्र जल से भी इनका जलअपघटन आसानी से हो जाता है। उदाहरणार्थ $XeF_2$ के जल अपघटन से Xe, HF तथा $O_2$ प्राप्त होते हैं।

$$2XeF_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow 2Xe(g) + 4\,HF(aq) + O_2(g)$$





© NCERT not to be republished

जीनॉन के तीनों फ्लुओराइडों की संरचनाओं की व्युत्पत्ति VSEPR सिद्धांत के आधार पर की जा सकती है। इन संरचनाओं को चित्र 7.9 में दर्शाया गया है $XeF_2$ तथा $XeF_4$ की संरचनाएं क्रमश: रैखिक तथा वर्ग समतलीय हैं $XeF_6$ में सात इलेक्ट्रॉन युगल हैं (6 आबंध युगल तथा एक एकाकी युगल है) अत: इसकी संरचना विकृत अष्टफलकीय है जैसा कि गैसीय प्रावस्था में प्रायोगिक आधार पर पाया गया है।

जीनॉन फ्लुओराइड, फ्लुओराइड आयन ग्राही से अभिक्रिया कर धनायन स्पीशीज तथा फ्लुओराइड आयन दाता से अभिक्रिया करके फ्लुओरोऋणायन बनाते हैं।

$$XeF_2 + PF_5 \rightarrow [XeF]^+ [PF_6]^-$$

$$XeF_4 + SbF_5 \rightarrow [XeF_3]^+ [SbF_6]^-$$

$$XeF_6 + MF \rightarrow M^+ [XeF_7]^- \qquad (M = Na, K, Rb \text{ or } Cs)$$

**(ख) *जीनॉन-ऑक्सीजन यौगिक***

$XeF_4$ तथा $XeF_6$ के जल अपघटन फलस्वरूप $XeO_3$ प्राप्त होता है।

$$6XeF_4 + 12\ H_2O \rightarrow 4Xe + 2Xe0_3 + 24\ HF + 3\ O_2$$

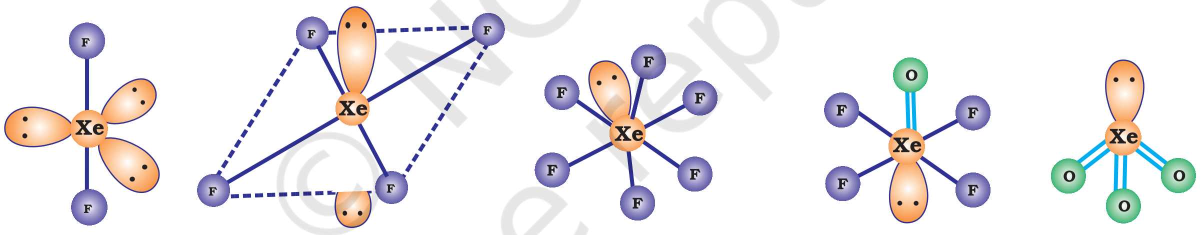
$$XeF_6 + 3\ H_2O \rightarrow XeO_3 + 6\ HF$$

$XeF_6$ के आंशिक जल अपघटन से ऑक्सीफ्लुओराइड $XeOF_4$ तथा $XeO_2F_2$ प्राप्त होते हैं।

$$XeF_6 + H_2O \rightarrow XeOF_4 + 2\ HF$$

$$XeF_6 + 2\ H_2O \rightarrow XeO_2F_2 + 4HF$$

$XeO_3$ एक रंगहीन विस्फोटक ठोस पदार्थ है। इसकी संरचना पिरैमिडी है (चित्र 7.9)। $XeOF_4$ एक रंगहीन वाष्पशील द्रव है जिसकी संरचना वर्ग समतलीय होती है (चित्र 7.9)।




*चित्र 7.9– (क) $XeF_2$, (ख) $XeF_4$, (ग) $XeF_6$, (घ) $XeOF_4$ तथा (च) $XeO_3$ की संरचनाएं*

**उदाहरण 7.22** क्या $XeF_6$ का जल अपघटन एक रेडॉक्स अभिक्रिया है?

**हल** नहीं, जल अपघटन के उत्पाद $XeOF_4$ तथा $XeO_2F_2$ हैं जिनमें सभी तत्वों की ऑक्सीकरण अवस्थाएं अभिक्रिया से पहले की अवस्था के समान हैं।

### उपयोग

हीलियम अज्वलनशील तथा हल्की गैस है। अतः इसका उपयोग मौसम प्रेक्षण के लिए गुब्बारों में भरने के लिए किया जाता है। इसका उपयोग गैस शीतित नाभिकीय रिएक्टरों में भी किया जाता है। द्रव हीलियम (क्वथनांक 4.2 K) को निम्न ताप पर संचालित प्रयोगों के लिए निम्नतापीकारक के रूप में उपयोग किया जाता है। इसके अतिरिक्त द्रव हीलियम का उपयोग अतिचालक चुंबक को उत्पन्न तथा कायम रखने के लिए किया जाता है जो कि आधुनिक NMR स्पेक्ट्रोमीटर तथा आधुनिक चिकित्सीय निदान में प्रयुक्त होने वाले चुंबकीय अनुनाद प्रतिबिंब (MRI) तंत्र के मुख्य अवयव हैं। आधुनिक गोताखोरी के उपकरणों में यह ऑक्सीजन के तनुकारी के रूप में उपयोग में आती है; क्योंकि रक्त में इसकी विलेयता बहुत कम है।

निऑन का उपयोग विसर्जन ट्यूब तथा प्रदीप्त बल्बों में विज्ञापन प्रदर्शन हेतु किया जाता है। निऑन बल्बों का उपयोग वनस्पति उद्यान तथा ग्रीनहाउस में किया जाता है।

ऑर्गन का उपयोग उच्चताप धातु कर्मीय प्रक्रमों में अक्रिय वातावरण उत्पन्न करने के लिए किया जाता है। (धातुओं तथा उपधातुओं के आर्क वेल्डिंग में इसका उपयोग विद्युत बल्ब को भरने के काम आता है। प्रयोगशाला में इसका उपयोग वायु सुग्राही पदार्थों के प्रबन्धन में भी किया जाता है।

जीनॉन तथा क्रिप्टॉन के कोई विशेष उपयोग नहीं हैं। इनका उपयोग विशेष अवसरों के लिए बनाए गए बल्बों में किया जाता है।

### पाठ्यनिहित प्रश्न

**7.32** हीलियम को गोताखोरी के उपकरणों में उपयोग क्यों किया जाता है?

**7.33** निम्नलिखित समीकरण को संतुलित कीजिए– $XeF_6 + H_2O \rightarrow XeO_2F_2 + HF$

**7.34** रेडॉन के रसायन का अध्ययन करना कठिन क्यों था?

## सारांश

आवर्त सारणी के वर्ग 13 से 18 वाले तत्व *p*-ब्लॉक की रचना करते हैं। जिनके संयोजकता कोश का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $ns^2np^{1-6}$ है। 13 व 14 वर्गों का अध्ययन कक्षा XI में किया गया। इस इकाई में शेष *p*-ब्लॉक वर्गों का विवेचन किया गया है।

वर्ग 15 में पाँच तत्व, N, P, As Sb तथा Bi आते हैं। जिनका सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $ns^2np^3$ है। नाइट्रोजन इस वर्ग के अन्य तत्वों से, छोटे आकार, स्वयं तथा उच्च विद्युतऋणात्मकता वाले परमाणु जैसे O या C के साथ $p\pi - p\pi$ बहुआबंधों के निर्माण तथा अपने संयोजकता कोश का विस्तार करने के लिए कक्षकों की अनुपलब्धता के कारण इस वर्ग के अन्य तत्वों से भिन्न है। वर्ग 15 के तत्व गुणों में क्रमिक परिवर्तिता दर्शाते हैं। ये ऑक्सीजन, हाइड्रोजन तथा हैलोजनों के साथ अभिक्रिया करते हैं। ये दो महत्वपूर्ण ऑक्सीकरण अवस्थाएं + 3 तथा + 5 प्रदर्शित करते हैं। लेकिन +3 ऑक्सीकरण अवस्था, अक्रिय युगल प्रभाव के कारण भारी तत्वों में महत्वपूर्ण हो जाती है।

डाइनाइट्रोजन प्रयोगशाला तथा औद्योगिक दोनों स्तर पर बनाई जा सकती है। यह विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं में आक्साइड निर्मित करती है जैसे, $N_2O$, NO, $N_2O_3$, $NO_2$, $N_2O_4$ तथा $N_2O_5$। इन ऑक्साइडों की अनुनादी संरचनाएं होती हैं तथा इनमें बहुआबंध होते हैं। व्यापक स्तर पर, आमोनिया हॉबर प्रक्रम द्वारा बनाई जाती है। $HNO_3$ एक महत्वपूर्ण औद्योगिक रसायन है। यह प्रबल एकक्षारकी अम्ल है तथा शक्तिशाली ऑक्सीकारक है। $HNO_3$ भिन्न-भिन्न परिस्थितियों (अवस्था) में धातुओं तथा अधातुओं से क्रिया कर NO अथवा $NO_2$ बनाता है।

तत्व अवस्था में फ़ॉस्फ़ोरस $P_4$ के रूप में पाया जाता है यह कई अपररूपों में पाया जाता है। यह हाइड्राइड, $PH_3$ का बनाता है जो एक बहुत विषैली गैस है। यह दो प्रकार के हैलाइडों $PX_3$ तथा $PX_5$ बनाता है। $PCl_3$, श्वेत फ़ॉस्फ़ोरस की शुष्क



© NCERT not to be republished

क्लोरीन के साथ अभिक्रिया द्वारा बनाया जाता है जबकि $PCl_5$ फ़ॉस्फ़ोरस की $SO_2Cl_2$ के साथ अभिक्रिया द्वारा बनाया जाता है। फ़ॉस्फ़ोरस बहुत से ऑक्सोअम्ल बनाता है। इनकी क्षारकता में अंतर P–OH समूह की संख्या पर निर्भर करता है। ऑक्सोअम्ल जिनमें P–H आबंध होते हैं, अच्छे अपचायक होते हैं।

वर्ग 16 के तत्वों का सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $ns^2np^4$ है। उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था यह +6 प्रदर्शित करते हैं। वर्ग 16 के तत्वों के भौतिक तथा रासायनिक गुणों में क्रमिक परिवर्तन प्रेक्षित होता है। प्रयोगशाला में, डाईऑक्सीजन $KClO_3$ को $MnO_2$ की उपस्थिति में गरम करके बनाई जाती है। यह धातुओं के साथ अनेक ऑक्साइड निर्मित करती है। ओजोन ($O_3$) ऑक्सीजन का अपररूप है, जो एक प्रबल ऑक्सीकारक है। सल्फर कई अपररूप बनाता है, इनमें से सल्फर के α– तथा β– रूप बहुत महत्वपूर्ण हैं। सल्फर, ऑक्सीजन के साथ संयोग कर $SO_2$ तथा $SO_3$ जैसे ऑक्साइड बनाता है। $SO_2$ सल्फर तथा ऑक्सीजन के सीधे संयोग द्वारा बनाई जाती है। $SO_2$ का उपयोग, $H_2SO_4$ के उत्पादन में किया जाता है। सल्फर अनेक ऑक्सोअम्ल बनाता है, जिनमें सबसे महत्वपूर्ण $H_2SO_4$ है। इसके **संस्पर्श प्रक्रम** द्वारा बनाया जाता है। यह निर्जलन तथा ऑक्सीकरण कर्मक है। इसका उपयोग बहुत से यौगिकों के उत्पादन में किया जाता है।

आवर्त सारणी के वर्ग 17 में F, Cl, Br, I तथा At हैं। यह तत्व अत्यधिक क्रियाशील होते हैं और इसके कारण यह केवल संयुक्त अवस्था में पाए जाते हैं। इन तत्वों की सामान्य ऑक्सीकरण अवस्था –1 होती है। यद्यपि उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था +7 भी हो सकती है। यह भौतिक तथा रासायनिक गुणों में क्रमिक परिवर्तन प्रदर्शित करते हैं। यह आक्साइडों हाइड्रोजन हैलाइडों **अंतराहैलोजन यौगिकों** तथा ऑक्सोअम्लों का निर्माण करते हैं। क्लोरीन, HCl की $KMnO_4$ के साथ अभिक्रिया द्वारा आसानी से प्राप्त की जाती है। HCl, NaCl को सांद्र $H_2SO_4$ के साथ गर्म करके प्राप्त की जाती है। हैलोजन परस्पर संयोग से $XX'_n$ (n = 1, 3, 5, 7) अंतराहैलोजनों का निर्माण करते है। जहाँ $X'$, X से हल्का होता है। हैलोजनों के कई ऑक्सोअम्ल ज्ञात हैं। इन ऑक्सोअम्लों की संरचनाओं में हैलोजन केंद्रीय परमाणु है। जो सभी स्थितियों में एक – OH आबंध के साथ X–OH के रूप में आबंधित होते हैं। कुछ स्थितियों में X = O आबंध भी पाए जाते हैं।

आवर्त सारणी के वर्ग 18 में **उत्कृष्ट** गैसें आती हैं। हीलियम को छोड़कर जिसका विन्यास है $1s^2$, इनके संयोजकता कोश का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $ns^2\,np^6$ होता है। रेडॉन को छोड़कर सभी गैसें वायुमंडल में पाई जाती हैं। रेडॉन, रेडियम $^{226}Ra$ के विघटन उत्पाद के रूप में प्राप्त होती है।

बाह्य कोश का अष्टक पूर्ण भरित होने के कारण इनकी यौगिक बनाने की प्रवृत्ति कम होती है। केवल कुछ परिस्थितियों में जिनॉन के, फ्लुओरीन तथा ऑक्सीजन के साथ यौगिक भली-भाँति अभिलक्षणित हैं। इन गैसों के कई उपयोग हैं। ऑर्गन का उपयोग अक्रिय वातावरण देने में, हीलियम का उपयोग मौसम विज्ञान संबंधी जानकारी प्राप्त करने के लिए प्रयुक्त गुब्बारों को भरने में तथा निऑन का उपयोग विसर्जन नली और प्रतिदीप्ति बल्बों में किया जाता है।

## अभ्यास

**7.1** वर्ग 15 के तत्वों के सामान्य गुणधर्मों को उनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, ऑक्सीकरण अवस्था परमाण्विक आकार, आयनन एन्थैल्पी तथा विद्युत्ऋणात्मकता के संदर्भ में विवेचना कीजिए।

**7.2** नाइट्रोजन की क्रियाशीलता फॉस्फोरस से भिन्न क्यों है?

**7.3** वर्ग 15 के तत्वों की रासायनिक क्रियाशीलता की प्रवृत्ति की विवेचना कीजिए।

**7.4** $NH_3$ हाइड्रोजन बंध बनाती है। परंतु $PH_3$ नहीं बनाती क्यों?

**7.5** प्रयोगशाला में नाइट्रोजन कैसे बनाते हैं? संपन्न होने वाली अभिक्रिया के रासायनिक समीकरणों को लिखिए।

**7.6** अमोनिया का औद्योगिक उत्पादन कैसे किया जाता है?



© NCERT not to be republished

**7.7** उदाहरण देकर समझाइए कि कॉपर धातु $HNO_3$ के साथ अभिक्रिया करके किस प्रकार भिन्न उत्पाद दे सकती है?

**7.8** $NO_2$ तथा $N_2O_5$ के अनुनादी संरचनाओं को लिखिए।

**7.9** HNH कोण का मान, HPH, HAsH तथा HSbH कोणों की अपेक्षा अधिक क्यों है?

(**संकेत** – $NH_3$ में $sp^3$ संकरण के आधार तथा हाइड्रोजन और वर्ग के दूसरे तत्वों के बीच केवल *s-p* आबंधन के द्वारा व्याख्या की जा सकती है।)

**7.10** $R_3P = O$ है पाया जाता है जबकि $R_3N = O$ नहीं क्यों (R= ऐल्किल समूह)?

**7.11** समझाइए कि क्यों $NH_3$ क्षारकीय है जबकि $BiH_3$ केवल दुर्बल क्षारक है।

**7.12** नाइट्रोजन द्विपरमाणुक अणु के रूप में पाया जाता है तथा फॉस्फोरस $P_4$ के रूप में। क्यों?

**7.13** श्वेत फ़ॉस्फ़ोरस तथा लाल फ़ॉस्फ़ोरस के गुणों की मुख्य भिन्नताओं को लिखिए।

**7.14** फ़ॉस्फ़ोरस की तुलना में नाइट्रोजन शृंखलन गुणों को कम प्रदर्शित करता है, क्यों?

**7.15** $H_3PO_3$ की असमानुपातन अभिक्रिया दीजिए।

**7.16** क्या $PCl_5$ ऑक्सीकारक और अपचायक दोनों कार्य कर सकता है? तर्क दीजिए।

**7.17** O, S, Se, Te तथा Po को इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, ऑक्सीकरण अवस्था तथा हाइड्राइड निर्माण के संदर्भ में आवर्त सारणी के एक ही वर्ग में रखने का तर्क दीजिए।

**7.18** क्यों डाइऑक्सीजन एक गैस है जबकि सल्फर एक ठोस है?

**7.19** यदि $O \rightarrow O^-$ तथा $O \rightarrow O^{2-}$ के इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी मान पता हो, जो क्रमशः 141 तथा 702kJ $mol^{-1}$ है, आप कैसे स्पष्ट कर सकते हैं कि $O^{2-}$ स्पीशीज वाले ऑक्साइड अधिक बनते हैं न कि $O^-$ वाले?

(**संकेत** – यौगिकों के बनने में जालक ऊर्जा कारक को ध्यान में रखिए)

**7.20** कौन से एरोसोल्स ओजोन हैं?

**7.21** संस्पर्श प्रक्रम द्वारा $H_2SO_4$ के उत्पादन का वर्णन कीजिए।

**7.22** $SO_2$ किस प्रकार से एक वायु प्रदूषक है?

**7.23** हैलोजन प्रबल ऑक्सीकारक क्यों होते हैं?

**7.24** स्पष्ट कीजिए कि फ्लुओरीन केवल एक ही ऑक्सोअम्ल, HOF क्यों बनाता है।

**7.25** व्याख्या कीजिए कि क्यों लगभग एक समान विद्युत्ऋणात्मकता होने के पश्चात् भी नाइट्रोजन हाइड्रोजन आबंध निर्मित करता है, जबकि क्लोरीन नहीं।

**7.26** $ClO_2$ के दो उपयोग लिखिए।

**7.27** हैलोजन रंगीन क्यों होते हैं?

**7.28** जल के साथ $F_2$ तथा $Cl_2$ की अभिक्रियाएं लिखिए।

**7.29** आप HCl से $Cl_2$ तथा $Cl_2$ से HCl को कैसे प्राप्त करेंगे? केवल अभिक्रियाएं लिखिए।

**7.30** एन-बार्टलेट Xe तथा $PtF_6$ के बीच अभिक्रिया कराने के लिए कैसे प्रेरित हुए?

**7.31** निम्नलिखित में फ़ॉस्फ़ोरस की ऑक्सीकरण अवस्थाएं क्या हैं?

(*i*) $H_3PO_3$ (*ii*) $PCl_3$ (*iii*) $Ca_3P_2$ (*iv*) $Na_3PO_4$ (*v*) $POF_3$ ?

© NCERT not to be republished

**7.32** निम्नलिखित के लिए संतुलित समीकरण दीजिए।

(i) जब NaCl को $MnO_2$ की उपस्थिति में सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम किया जाता है।

(ii) जब क्लोरीन गैस को NaI के जलीय विलयन में से प्रवाहित किया जाता है।

**7.33** जीनॉन फ्लुओराइड, $XeF_2$, $XeF_4$, तथा $XeF_6$ कैसे बनाए जाते हैं?

**7.34** किस उदासीन अणु के साथ $ClO^-$, समइलेक्ट्रानी है? क्या एक अणु लुइस क्षारक है?

**7.35** निम्नलिखित प्रत्येक समुच्चय को सामने लिखे गुणों के अनुसार सही क्रम में व्यवस्थित कीजिए–

(क) $F_2$, $Cl_2$, $Br_2$, $I_2$ - आबंध वियोजन एन्थैल्पी बढ़ते क्रम में

(ख) HF, HCl, HBr, HI - अम्ल सामर्थ्य बढ़ते क्रम में

(ग) $NH_3$, $PH_3$, $AsH_3$, $SbH_3$, $BiH_3$ – क्षारक सामर्थ्य बढ़ते क्रम में

**7.36** निम्नलिखित में से कौन सा एक अस्तित्व में नहीं है?

(a) $XeOF_4$ (b) $NeF_2$ (c) $XeF_2$ (d) $XeF_6$

**7.37** उस उत्कृष्ट गैस स्पीशीज का सूत्र देकर संरचना की व्याख्या कीजिए जो कि इनके साथ समसंरचनीय है–

(a) $ICl_4^-$ (b) $IBr_2^-$ (c) $BrO_3^-$

**7.38** उष्कृष्ट गैसों के परमाण्विक आकार तुलनात्मक रूप से बड़े क्यों होते हैं?

**7.39** निऑन तथा ऑर्गन गैसों के उपयोग सूचीबद्ध कीजिए।

## कुछ पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर

**7.1** केंद्रीय परमाणु की जितनी उच्च धनात्मक ऑक्सीकरण अवस्था होती है। उतनी ही अधिक इसकी ध्रुवण क्षमता भी होती है जिसके कारण केंद्रीय परमाणु और अन्य परमाणु के बीच बने आबंध में सहसंयोजक लक्षण बढ़ते जाते हैं।

**7.2** क्योंकि $BiH_3$ वर्ग 15 के हाइड्राइडों में सबसे कम स्थायी होता है।

**7.3** क्योंकि प्रबल $p\pi - p\pi$ अतिव्यापन के कारण त्रिबंध $N{\equiv}N$ बनता है।

**7.6** $N_2O_5$ की संरचना से पुष्टि होती है कि $N_2$ की सहसंयोजकता 4 है।

**7.7(a)** ये दोनों ही $sp^3$ संकरित हैं। $PH_4^+$ में चारों कक्षक आबंधित होते हैं जबकि PH में P पर एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युगल है जो कि एकाकी युगल – आबंध युगल प्रतिकर्षण के लिए उत्तरदायी है जिससे आबंध कोण 109°28' से कम होता है।

**7.10** $PCl_5 + H_2O \rightarrow POCl_3 + 2HCl$

**7.11** $H_3PO_4$ अणु में तीन P–OH समूह उपस्थित है अत: इसकी क्षारकता 3 है।

**7.15** ऑक्सीजन $O_2$ के छोटे आकार और उच्च विद्युत्ऋणात्मकता के कारण जल के अणु हाइड्रोजन आबंध से अधिक संगुणित होते हैं। इसके परिणामस्वरूप यह द्रव अवस्था में रहता है।

**7.21** अनुनाद संरचनाओं के कारण दोनों S–O आबंध सहसंयोजी हैं तथा समान सामर्थ्य वाले हैं।

**7.25** मुख्यतया $H_3O^+$ और $HSO_4^-$ में प्रथम आयनन के कारण $H_2SO_4$ जल में एक प्रबल अम्ल है। $HSO_4^-$ का $H_3O^+$ तथा $SO_4^{2-}$ में आयनन नगण्य है अत: $K_{a_2} << K_{a_1}$ ।

**7.31** सामान्यत: अंतराहैलोजन यौगिक हैलोजन की अपेक्षा अधिक क्रियाशील होते हैं। इसका कारण $X–X^1$ आबंध की अपेक्षा $X–X^1$ आबंध का दुर्बल होना है। अत: ICI, $I_2$ से अधिक क्रियाशील है।

**7.34** रेडॉन रेडियोसक्रिय है तथा इसकी अर्धायु कम होती है जिससे रेडॉन के रसायन का अध्ययन कठिन हो जाता है।





© NCERT not to be republished

12087CH08

# एकक 8

# *d*- एवं *f*- ब्लॉक के तत्व

## उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप –

- आवर्त सारणी में *d*- तथा *f*- ब्लॉक तत्वों की स्थिति जान पायेंगे;
- संक्रमण (*d*-ब्लॉक) तथा आंतरिक संक्रमण (*f*-ब्लॉक) तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास जान सकेंगे;
- इलैक्ट्रोड विभव के संदर्भ में विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं के तुलनात्मक स्थायित्व के महत्त्व को समझ सकेंगे;
- $K_2Cr_2O_7$ तथा $KMnO_4$ जैसे महत्वपूर्ण यौगिकों के विरचन, गुणों, संरचनाओं तथा उपयोगों का वर्णन कर सकेंगे;
- *d*- तथा *f*- ब्लॉक के तत्वों के सामान्य गुणों तथा इनमें क्षैतिज प्रवृत्ति व वर्ग की सामान्य प्रवृत्ति के बारे में समझ सकेंगे;
- *f*- ब्लॉक के तत्वों के गुणों का वर्णन कर सकेंगे तथा लैन्थेनॉयडों एवं एक्टिनॉयडों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, ऑक्सीकरण अवस्था एवं रासायनिक व्यवहार का तुलनात्मक परिकलन कर सकेंगे।

*"आयरन, कॉपर, सिल्वर और गोल्ड – सभी संक्रमण तत्वों में आते हैं जिन्होंने मानव सभ्यता के विकास में महत्वपूर्ण भूमिका निभाई है। आंतरिक संक्रमण तत्व जैसे **Th, Pa** तथा **U** आधुनिक काल में नाभिकीय ऊर्जा के श्रेष्ठ स्रोत सिद्ध हो रहे हैं।"*

आवर्त सारणी के *d*- ब्लॉक में वर्ग 3 से 12 के तत्व आते हैं, जिसमें चारों दीर्घ आवर्तों में *d* कक्षक भरे जाते हैं। *f*- ब्लॉक के तत्व वे हैं जिनमें दीर्घ आवर्तों में 4*f* तथा 5*f* कक्षक उत्तरोत्तर भरे जाते हैं; इन्हें आवर्त सारणी के नीचे एक अलग खण्ड में रखा गया है। *d*- एवं *f*- ब्लॉक के तत्वों को क्रमशः **संक्रमण** तत्व एवं **आंतरिक संक्रमण** तत्व भी कहते हैं।

संक्रमण तत्वों की मुख्य रूप से चार श्रेणियाँ हैं, 3*d* श्रेणी (Sc से Zn), 4*d* श्रेणी (Y से Cd), तथा 5*d* श्रेणी (La तथा Hf से Hg) तथा चौथी 6*d* श्रेणी जिसमें Ac तथा Rf से Cn तक तत्व आते हैं। आंतरिक संक्रमण तत्वों की दो श्रेणियाँ, 4*f* (Ce से Lu) तथा 5*f* (Th से Lr) क्रमशः **लैन्थेनॉयड** तथा **ऐक्टिनॉयड** कहलाती हैं।

मूलरूप से संक्रमण धातु नाम इस तथ्य से आया कि इनके रासायनिक गुण s तथा p ब्लॉक के मध्य परिवर्ती होते हैं। अब IUPAC के अनुसार संक्रमण धातुओं को ऐसी धातुओं के रूप में परिभाषित किया जाता है जिनके परमाणु अथवा आयन में *d*–कक्षक अपूर्ण होते हैं। वर्ग 12 के ज़िंक, कैडमियम तथा मर्क्यूरी में उनकी मूल अवस्था तथा उनकी सामान्य ऑक्सीकरण अवस्था में पूर्ण $d^{10}$ विन्यास है और इसीलिए इन्हें संक्रमण धातु नहीं माना जाता। फिर भी, क्रमशः 3*d*, 4*d* तथा 5*d* संक्रमण श्रेणियों के अंतिम सदस्य होने के कारण इनके रसायन का अध्ययन संक्रमण धातुओं के रसायन के साथ किया जाता है।

इनके परमाणुओं में आंशिक भरित *d*- अथवा *f*- कक्षकों की उपस्थिति संक्रमण तत्वों को असंक्रमण तत्वों से अलग कर देती है। इसलिए संक्रमण धातुओं और उनके यौगिकों का अध्ययन अलग से किया जाता है। फिर भी संयोजकता का सामान्य सिद्धांत जो असंक्रमण तत्वों पर लागू होता है, संक्रमण तत्वों पर भी सफलतापूर्वक प्रयुक्त किया जा सकता है।

अनेक बहुमूल्य धातुएं जैसे सिल्वर, गोल्ड तथा प्लैटिनम और औद्योगिक रूप से महत्वपूर्ण धातुएं जैसे आयरन, कॉपर तथा टाइटेनियम सभी संक्रमण धातुएं हैं।

© NCERT not to be republished

इस एकक में हम, संक्रमण तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, उपलब्धता तथा सामान्य गुणों पर विचार करेंगे जिसमें प्रथम पंक्ति ($3d$) के तत्वों के गुणों में प्रवृत्ति पर अधिक ध्यान देंगे तथा उनके कुछ प्रमुख यौगिकों के विरचन व गुणों का अध्ययन करेंगे। तत्पश्चात आंतरिक संक्रमण धातुओं के सामान्य पहलुओं जैसे इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, ऑक्सीकरण अवस्थाएं तथा रासायनिक अभिक्रियाशीलता पर विचार करेंगे।

## संक्रमण तत्व ( $d$-ब्लॉक )

### 8.1 आवर्त सारणी में स्थिति

आवर्त सारणी का बड़ा मध्य भाग $d$- ब्लॉक ने घेरा हुआ है, जिसके दोनों ओर $s$- तथा $p$-ब्लॉक स्थित हैं। इनके परमाणुओं में उपांतिम ऊर्जा स्तरों के $d$- कक्षकों में इलेक्ट्रॉन भरे जाते हैं तथा इस प्रकार संक्रमण धातुओं की चार पंक्तियाँ अर्थात् $3d$, $4d$, $5d$ तथा $6d$ प्राप्त होती हैं। संक्रमण तत्वों की यह श्रेणियाँ सारणी 8.1 में दर्शायी गई हैं।

### 8.2 $d$-ब्लॉक तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

सामान्य रूप से इन तत्वों के बाह्य कक्षकों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$ है। $(n-1)$ आंतरिक $d$ कक्षकों को इंगित करता है, जिनमें एक से दस तक इलेक्ट्रॉन हो सकते हैं तथा बाह्यतम $ns$ कक्षक में एक अथवा दो इलेक्ट्रॉन हो सकते हैं। परंतु $(n-1)d$ तथा $ns$ कक्षकों की ऊर्जाओं में बहुत कम अंतर के कारण इस सामान्य नियम के अनेक अपवाद हैं। पुनश्च: अर्ध एवं पूर्ण भरित कक्षकों का स्थायित्व अपेक्षाकृत अधिक होता है। इसका परिणाम $3d$ श्रेणी के संक्रमण तत्वों, Cr तथा Cu के इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों में प्रतिबिंबित होता है। उदाहरण के लिए Cr में $3d^4 4s^2$ के स्थान पर $3d^5 4s^1$ विन्यास है। $3d$ व $4s$ कक्षकों की ऊर्जाओं में अंतर इतना कम है कि वह $4s$ इलेक्ट्रॉन के $3d$ कक्षक में प्रवेश को रोक नहीं पाता। इसी प्रकार से Cu में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^9 4s^2$ न होकर $3d^{10} 4s^1$ है। संक्रमण तत्वों की मूल अवस्था में बाह्य कक्षकों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास सारणी 8.1 में दिए गए हैं।

सारणी 8.1– संक्रमण तत्वों के बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास ( मूल अवस्था )

**प्रथम श्रेणी**

| | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Z$ | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| 4s | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 |
| 3d | 1 | 2 | 3 | 5 | 5 | 6 | 7 | 8 | 10 | 10 |

**द्वितीय श्रेणी**

| | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Z$ | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 |
| 5s | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 2 |
| 4d | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 10 | 10 | 10 |

**तृतीय श्रेणी**

| | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Z$ | 57 | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 |
| 6s | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 |
| 5d | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 9 | 10 | 10 |



© NCERT not to be republished

| चतुर्थ श्रेणी | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ac | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn |
| $Z$ | 89 | 104 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 |
| $7s$ | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 |
| $6d$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 10 | 10 |

Zn, Cd, Hg तथा Cn के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, सामान्य सूत्र $(n\text{-}1)d^{10}ns^2$ से प्रदर्शित किए जाते हैं। इन तत्वों की मूल अवस्थाओं तथा सामान्य ऑक्सीकरण अवस्थाओं में इनके कक्षक पूर्ण भरित होते हैं। इसीलिए इन्हें संक्रमण तत्वों की श्रेणी में नहीं माना जाता।

संक्रमण तत्वों के $d$ कक्षक अन्य कक्षकों ($s$ व $p$) की अपेक्षा परमाणु की सतह पर अधिक प्रक्षिप्त होते हैं, अतः वे अपने परिवेश से अधिक प्रभावित होते हैं तथा इसी प्रकार अपने चारों ओर के परमाणुओं अथवा अणुओं को भी प्रभावित करते हैं। कुछ पहलुओं में, एक से विन्यास $d^n$ (n=1–9) वाले आयनों में समान चुंबकीय एवं इलेक्ट्रॉनिक गुण पाए जाते हैं। आंशिक रूप से भरित $d$ कक्षकों के कारण ये तत्व कुछ अभिलक्षणिक गुण दर्शाते हैं, जैसे– अनेक ऑक्सीकरण अवस्थाएं, रंगीन आयनों का बनना तथा अनेक प्रकार के लिगन्डों के साथ संकुल निर्माण आदि।

संक्रमण धातुएं तथा इनके यौगिक उत्प्रेरकी गुण व अनुचुंबकीय व्यवहार भी दर्शाते हैं। इन सभी विशेषताओं की विवेचना विस्तार से इस एकक में बाद में की गई है।

असंक्रमण तत्वों के विपरीत संक्रमण तत्वों के गुणों में क्षैतिज समानताएं अधिक पाई जाती हैं। तथापि, कुछ वर्ग समानताएं भी पाई जाती हैं। हम पहले सामान्य अभिलक्षणों तथा उनकी क्षैतिज पंक्ति (प्रमुखतः $3d$ पंक्ति) में प्रवृत्ति का अध्ययन करेंगे, तत्पश्चात् कुछ वर्ग समानताओं पर विचार करेंगे। निम्न खण्डों में हम केवल संक्रमण तत्वों की प्रथम श्रेणी की व्याख्या करेंगे।

**उदाहरण 8.1** आप किस आधार पर यह कह सकते हैं कि स्कैन्डियम (Z=21) एक संक्रमण तत्व है परंतु ज़िंक (Z = 30) नहीं?

**हल** स्कैन्डियम की मूल अवस्था में $3d$ कक्षक अपूर्ण ($3d^1$) होने के कारण इसे संक्रमण तत्व माना जाता है। जबकि ज़िंक परमाणु में मूल अवस्था तथा ऑक्सीकृत अवस्था दोनों में ही इसका $3d$ कक्षक पूर्ण भरित ($3d^{10}$) होता है, अतः इसे संक्रमण तत्व नहीं माना गया है।

**पाठ्यनिहित प्रश्न**

8.1 सिल्वर परमाणु की मूल अवस्था में पूर्ण भरित $d$ कक्षक ($4d^{10}$) हैं। आप कैसे कह सकते हैं कि यह एक संक्रमण तत्व है?

## 8.3 संक्रमण तत्वों ($d$–ब्लॉक) के सामान्य गुण

लगभग सभी संक्रमण तत्व अभिधात्विक गुण, जैसे उच्च तनन सामर्थ्य (tensile strength), तन्यता (ductility), वर्धनीयता (malleability), उच्च तापीय तथा विद्युत् चालकता एवं धात्विक चमक दर्शाते हैं। Zn, Cd, Hg तथा Mn जैसे अपवादों को छोड़कर सामान्य ताप पर इनकी एक या अधिक प्रारूपिक धात्विक संरचनाएं होती हैं। संक्रमण धातुओं की विभिन्न जालक संरचनाओं को आगे सारणी में दिया गया है।



© NCERT not to be republished

संक्रमण धातुओं की जालक संरचनाएं

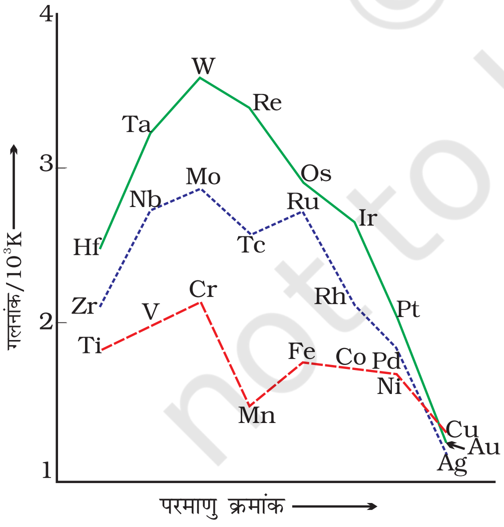
| Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *hcp* | *hcp* | *bcc* | *bcc* | *X* | *bcc* | *ccp* | *ccp* | *ccp* | *X* |
| *(bcc)* | *(bcc)* | | | *(bcc, ccp)* | *(hcp)* | *(hcp)* | | | *(hcp)* |
| **Y** | **Zr** | **Nb** | **Mo** | **Tc** | **Ru** | **Rh** | **Pd** | **Ag** | **Cd** |
| *hcp* | *hcp* | *bcc* | *bcc* | *hcp* | *hcp* | *ccp* | *ccp* | *ccp* | *X* |
| *(bcc)* | *(bcc)* | | | | | | | | *(hcp)* |
| **La** | **Hf** | **Ta** | **W** | **Re** | **Os** | **Ir** | **Pt** | **Au** | **Hg** |
| *hcp* | *hcp* | *bcc* | *bcc* | *hcp* | *hcp* | *ccp* | *ccp* | *ccp* | *X* |
| *(ccp,bcc)* | *(bcc)* | | | | | | | | |

*(bcc = काय केंद्रित घनीय; hcp = षट्कोणीय निबिडतम संकुलन; ccp = घनीय निबिड संकुलन; X = एक विशेष धात्विक संरचना).*

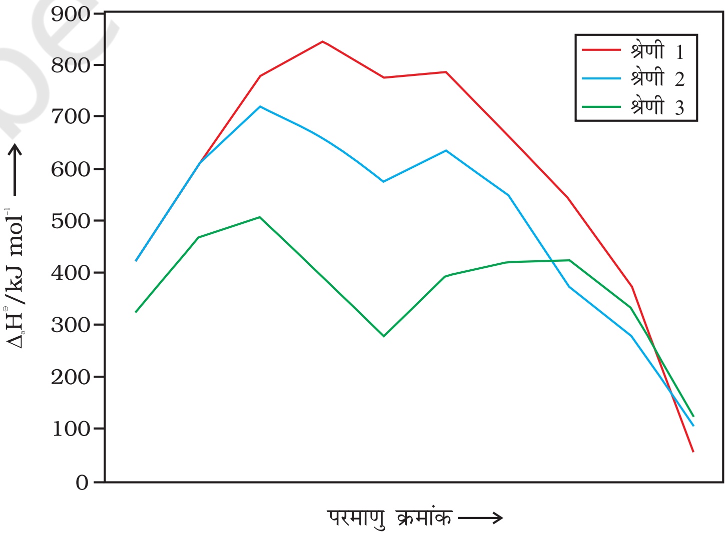
## 8.3.1 भौतिक गुण

संक्रमण धातुएं (ज़िंक, कैडमियम तथा मर्क्यूरी के अपवादों के साथ) अतिकठोर तथा अल्प वाष्पशील होती हैं। इनके गलनांक व क्वथनांक उच्च होते हैं। चित्र 8.1 में 3*d*, 4*d* तथा 5*d* श्रेणी की संक्रमण धातुओं के गलनांक दिए गए हैं। उच्च गलनांक का कारण अंतरापरमाण्विक धात्विक बंधन में ns इलेक्ट्रॉन के अतिरिक्त (n–1)*d* कक्षकों के अधिक इलेक्ट्रॉनों की भागीदारी है। केवल Mn तथा Tc के अपवादों को छोड़कर किसी भी श्रेणी में धातुओं के गलनांक $d^5$ विन्यास पर अधिकतम होते हैं तथा बढ़ते हुए परमाणु क्रमांकों के साथ गलनांकों में नियमित रूप से कमी आती है। इनकी कणन एन्थैल्पी (enthalpy of atomisation) के मान उच्च होते हैं जैसा कि चित्र 8.2 में दर्शाया गया है। प्रत्येक श्रेणी के लगभग मध्य में उच्चतम मान इस तथ्य को दर्शाता है कि प्रबल अंतरापरमाण्विक अन्योन्यक्रिया के लिए प्रति *d* कक्षक एक अयुगलित इलेक्ट्रॉन का होना विशेष रूप से अनुकूल है। सामान्यतः संयोजकता

© NCERT not to be republished




*चित्र 8.1– संक्रमण तत्वों के गलनांकों की प्रवृत्तियाँ*



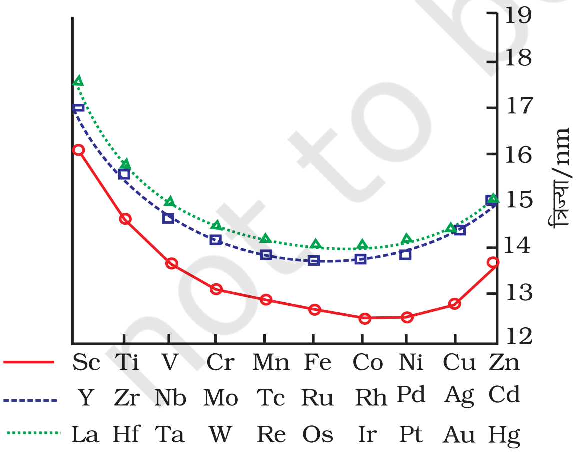

*चित्र 8.2– संक्रमण तत्वों की कणन एन्थैल्पी की प्रवृत्तियाँ*

इलेक्ट्रॉनों की संख्या जितनी अधिक होगी, उतना ही प्रबल परिमाणी आबंधन होगा। चूँकि धातुओं के मानक इलैक्ट्रोड विभव के निर्धारण में कणन एन्थैल्पी एक महत्वपूर्ण कारक है। अतः बहुत उच्च कणन एन्थैल्पी (अर्थात बहुत उच्च क्वथनांक) वाली धातुओं की प्रवृत्ति अभिक्रियाओं में उत्कृष्ट रहने की होती है। (इलैक्ट्रोड विभव के लिए बाद में देखें।)

चित्र 8.2 के आधार पर एक अन्य सामान्य नियम निकाला जा सकता है कि प्रथम संक्रमण श्रेणी के संगत तत्वों की तुलना में द्वितीय तथा तृतीय श्रेणी के तत्वों की कणन एन्थैल्पी के मान अधिक होते हैं; यह भारी संक्रमण धातुओं के यौगिकों में धातु-धातु आबंधों के बहुधा बनने में एक महत्वपूर्ण कारक है।

### 8.3.2 संक्रमण धातुओं के परमाण्विक एवं आयनिक आकारों में परिवर्तन

सामान्यतः श्रेणी में बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ समान आवेश वाले आयनों की त्रिज्याओं में उत्तरोत्तर ह्रास होता है। इसका कारण है कि जब भी नाभिकीय आवेश में वृद्धि होती है, अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन हर बार $d$ ऑर्बिटल में प्रवेश करता है। पुनः स्मरण करें कि $d$ इलेक्ट्रॉन का आवरण प्रभाव (screening effect) कम प्रभावशाली होता है, अतः नाभिकीय आवेश तथा बाह्यतम इलेक्ट्रॉन के बीच नेट वैद्युत आकर्षण में वृद्धि हो जाती है जिससे आयनी त्रिज्या का मान घट जाता है। इसी प्रकार की प्रवृत्ति किसी श्रेणी में परमाणु त्रिज्याओं में भी देखी जाती है। परंतु श्रेणी में त्रिज्याओं के मानों में यह परिवर्तन बहुत थोड़ा होता है। एक रोचक तथ्य प्रकाश में तब आता है जब किसी विशेष संक्रमण श्रेणी के तत्वों के आकार की तुलना, दूसरी श्रेणी के संगत तत्वों के आकार से की जाती है। चित्र 8.3 के वक्र दर्शाते हैं कि प्रथम संक्रमण श्रेणी ($3d$) के तत्वों की तुलना में द्वितीय संक्रमण श्रेणी ($4d$) के संगत तत्वों का आकार बड़ा है परंतु तृतीय संक्रमण श्रेणी ($5d$) के तत्वों की त्रिज्याएं लगभग वही हैं जो कि द्वितीय संक्रमण श्रेणी के संगत तत्वों की हैं। यह परिघटना $4f$ कक्षकों के बीच में आने के कारण होती है जिनमें इलेक्ट्रॉनों की आपूर्ति, $5d$ श्रेणी के तत्वों के $d$ कक्षक में आपूर्ति प्रारंभ होने से पहले होनी चाहिए। $5d$ कक्षकों के पूर्व $4f$ कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों की आपूर्ति के कारण परमाणु त्रिज्याओं में नियमित ह्रास होता है, जिसे **लैन्थेनॉयड आकुंचन** (Lanthanoid Contraction) कहते हैं। जो आवश्यक रूप से बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ परमाणवीय आकार में हुई संभावित वृद्धि की क्षतिपूर्ति करता है। लैन्थेनॉयड आकुंचन के समग्र प्रभाव के कारण द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी के अनुरूप तत्वों की त्रिज्याएं समान हो जाती हैं (उदाहरण Zr, 160 pm तथा Hf, 159 pm) तथा इनके भौतिक एवं रासायनिक गुणों में अत्यधिक समानता पाई जाती है, जो सामान्य जातिगत संबंधों के आधार पर अपेक्षित समानता से भी बहुत अधिक होती है।




*चित्र 8.3– संक्रमण तत्वों की परमाणु त्रिज्याओं में प्रवृत्तियाँ*

लैन्थेनॉयड आकुंचन के लिए उत्तरदायी कारक लगभग वही है जो एक सामान्य संक्रमण श्रेणी के लिए देखा जाता है तथा समान कारण के लिए उत्तरदायी है, अर्थात् एक ही समुच्चय के कक्षकों में एक इलेक्ट्रॉन द्वारा दूसरे पर अपूर्ण आवरण प्रभाव। परंतु एक $4f$ इलेक्ट्रॉन द्वारा दूसरे पर आवरण प्रभाव, एक $d$ इलेक्ट्रॉन द्वारा दूसरे पर आवरण प्रभाव की तुलना में कम होता है तथा जैसे-जैसे एक श्रेणी में नाभिकीय आवेश में वृद्धि होती है, सभी $4f^n$ कक्षकों के आकार में नियमित ह्रास होता है।

धात्विक त्रिज्या में ह्रास के साथ परमाण्विक द्रव्यमान में वृद्धि के परिणामस्वरूप इन तत्वों के घनत्व में सामान्यत: वृद्धि होती है। इस प्रकार की महत्वपूर्ण घनत्व वृद्धि टाइटेनियम (Z=22) से कॉपर (Z=29) तक देखने को मिलती है (सारणी 8.2)।

**सारणी 8.2– प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास एवं कुछ अन्य गुण**

| तत्व | | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **परमाणु क्रमांक** | | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| **इलेक्ट्रॉनिक विन्यास** | | | | | | | | | | | |
| | M | $3d^1 4s^2$ | $3d^2 4s^2$ | $3d^3 4s^2$ | $3d^5 4s^1$ | $3d^5 4s^2$ | $3d^6 4s^2$ | $3d^7 4s^2$ | $3d^8 4s^2$ | $3d^{10} 4s^1$ | $3d^{10} 4s^2$ |
| | $M^+$ | $3d^1 4s^1$ | $3d^2 4s^1$ | $3d^3 4s^1$ | $3d^5$ | $3d^5 4s^1$ | $3d^6 4s^1$ | $3d^7 4s^1$ | $3d^8 4s^1$ | $3d^{10}$ | $3d^{10} 4s^1$ |
| | $M^{2+}$ | $3d^1$ | $3d^2$ | $3d^3$ | $3d^4$ | $3d^5$ | $3d^6$ | $3d^7$ | $3d^8$ | $3d^9$ | $3d^{10}$ |
| | $M^{3+}$ | [Ar] | $3d^1$ | $3d^2$ | $3d^3$ | $3d^4$ | $3d^5$ | $3d^6$ | $3d^7$ | – | – |
| **कणन एन्थैल्पी, $\Delta_a H^\ominus$/kJ mol$^{-1}$** | | 326 | 473 | 515 | 397 | 281 | 416 | 425 | 430 | 339 | 126 |
| **आयनन एन्थैल्पी/$\Delta_i H^\ominus$/kJ mol$^{-1}$** | | | | | | | | | | | |
| $\Delta_i H^\ominus$ | I | 631 | 656 | 650 | 653 | 717 | 762 | 758 | 736 | 745 | 906 |
| $\Delta_i H^\ominus$ | II | 1235 | 1309 | 1414 | 1592 | 1509 | 1561 | 1644 | 1752 | 1958 | 1734 |
| $\Delta_i H^\ominus$ | III | 2393 | 2657 | 2833 | 2990 | 3260 | 2962 | 3243 | 3402 | 3556 | 3837 |
| **धात्विक/आयनिक** | M | 164 | 147 | 135 | 129 | 137 | 126 | 125 | 125 | 128 | 137 |
| **त्रिज्याएं/pm** | $M^{2+}$ | – | – | 79 | 82 | 82 | 77 | 74 | 70 | 73 | 75 |
| | $M^{3+}$ | 73 | 67 | 64 | 62 | 65 | 65 | 61 | 60 | – | – |
| **मानक इलैक्ट्रोड** | $M^{2+}/M$ | – | –1.63 | –1.18 | –0.90 | –1.18 | –0.44 | –0.28 | –0.25 | +0.34 | -0.76 |
| **विभव $E^\ominus$/V** | $M^{3+}/M^{2+}$ | – | –0.37 | –0.26 | –0.41 | +1.57 | +0.77 | +1.97 | – | – | – |
| **घनत्व/g cm$^{-3}$** | | 3.43 | 4.1 | 6.07 | 7.19 | 7.21 | 7.8 | 8.7 | 8.9 | 8.9 | 7.1 |

**उदाहरण 8.2** संक्रमण तत्व कणन एन्थैल्पी के उच्च मान क्यों दर्शाते हैं?

**हल** क्योंकि इनके परमाणुओं में बड़ी संख्या में अयुगलित इलेक्ट्रॉन होते हैं, इसलिए इनमें प्रबल अंतरापरमाण्विक अन्योन्य क्रिया होती है अत: परमाणुओं के मध्य प्रबल आबंधन के फलस्वरूप कणन एन्थैल्पी उच्च होती है।

**पाठ्यनिहित प्रश्न**

**8.2** श्रेणी, Sc(Z=21) से Zn(Z=30) में, ज़िंक की कणन एन्थैल्पी का मान सबसे कम होता है, अर्थात् 126 kJ mol$^{-1}$; क्यों?

### 8.3.3 आयनन एन्थैल्पी

आंतरिक *d* कक्षकों के भरने के साथ नाभिकीय आवेश में वृद्धि होने के कारण श्रेणी में बाएं से दाहिनी ओर बढ़ने पर संक्रमण श्रेणी के तत्वों की आयनन एन्थैल्पी में वृद्धि होती है, सारणी 8.2 में प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों की प्रथम तीन आयनन एन्थैल्पियों के मान दिए गए हैं। इन मानों से स्पष्ट है कि इन तत्वों की क्रमिक एन्थैल्पी में वैसी तीव्र वृद्धि नहीं होती जैसी कि असंक्रमण तत्वों में। संक्रमण तत्वों की श्रेणी में आयनन एन्थैल्पी में परिवर्तन असंक्रमण तत्वों की श्रेणी से कम होता है। सामान्यत: प्रथम आयनन एन्थैल्पी के मान में वृद्धि

© NCERT not to be republished

होती है परंतु उत्तरोत्तर तत्वों की द्वितीय एवं तृतीय आयनन एन्थैल्पी के मानों में हुई वृद्धि का परिमाण सामान्यतः बहुत अधिक होता है।

$3d$ श्रेणी की धातुओं की प्रथम आयनन एन्थैल्पी की अनियमित प्रवृत्ति का यद्यपि कोई खास रासायनिक महत्व नहीं है फिर भी यह स्पष्टीकरण दिया जा सकता है कि एक इलेक्ट्रॉन पृथक करने से $4s$ तथा $3d$ कक्षकों की आपेक्षिक ऊर्जाओं में परिवर्तन होता है। आपने पढ़ा है कि जब $d$-ब्लॉक के तत्व आयन बनाते हैं तो $ns$ इलेक्ट्रॉन $(n\text{-}1)\ d$ इलेक्ट्रॉनों से पहले निकलते हैं। हम जैसे-जैसे $3d$ शृंखला के आवर्त में बढ़ते हैं तो स्कैन्डियम से ज़िंक की ओर जाने पर नाभिक का आवेश बढ़ता है परंतु इलेक्ट्रॉन आतंरिक उपकोश के कक्षक यानी $3d$ कक्षक में जाते हैं। यह $3d$ इलेक्ट्रॉन $4s$ इलेक्ट्रोनों को बढ़ते हुए नाभिक आवेश से उस स्थिति के मुकाबले कुछ अधिक प्रभावी ढंग से परिरक्षित कर सकते हैं, जिसमें वाह्य इलेक्ट्रॉन एक दूसरे को परिरक्षित करते हैं। अतः परमाण्विक त्रिज्या कम तेज़ी से घटती है। इसलिए $3d$ शृंख्ला में इलेक्ट्रॉनी ऊर्जा में मामूली वृद्धि होती है। दो या अधिक धन आवेश वाले आयनों का विन्यास $d^n$ होता है तथा $4s$ में इलेक्ट्रॉन नहीं होते।

सामान्यतः द्वितीय आयनन एन्थैल्पी के मान में नाभिकीय आवेश में वृद्धि के साथ बढ़ने की प्रवृत्ति की अपेक्षा होती है, क्योंकि एक $d$ इलेक्ट्रॉन दूसरे $d$ इलेक्ट्रॉन को नाभिक के आवेश के प्रभाव से परिरक्षित नहीं करता। इसका कारण $d$-कक्षकों की दिशा का भिन्न होना है। यद्यपि द्वितीय एवं तृतीय आयनन एन्थैल्पी में निरंतर वृद्धि का प्रवाह $Mn^{2+}$ तथा $Fe^{3+}$ आयन बनने में टूट जाता है। दोनों में ही आयनों का विन्यास $d^5$ है। इसी प्रकार का विचलन बाद की संक्रमण शृंखलाओं के संगत तत्वों में भी आता है। $d^n$ इलेक्ट्रॉनी विन्यास के लिए आयनन एन्थैल्पी में परिवर्तन की व्याख्या निम्नलिखित है –

आयनन एन्थैल्पी का मान प्रत्येक इलेक्ट्रॉन के नाभिक की ओर आकर्षण, दो इलेक्ट्रॉनों के बीच प्रतिकर्षण और विनिमय ऊर्जा पर निर्भर करता है। ऊर्जा स्तर के स्थायित्व के लिए विनिमय ऊर्जा उत्तरदायी होती है। विनिमय ऊर्जा, अपभ्रष्ट कक्षकों में समदिश प्रचक्रणों के कुल संभव युगलों के लगभग समानुपाती होती है। जब अपभ्रष्ट कक्षकों में अनेक इलेक्ट्रॉन होते हैं तो निम्नतम ऊर्जा वाला स्तर वह होता है जिसमें अधिकतम कक्षकों में समदिश प्रचक्रण वाले एक-एक इलेक्ट्रॉन होते हैं (हुंड का नियम)। विनिमय ऊर्जा का ह्रास होने से स्थायित्व बढ़ता है और स्थायित्व बढ़ने से आयनन कठिन हो जाता है। $d^6$ विन्यास में विनिमय ऊर्जा का ह्रास नहीं होता।

$Mn^+$ आयन का विन्यास $3d^5 4s^1$ और $cr^+$ आयन का विन्यास $d^5$ है अतः $Mn^+$ की एन्थैल्पी $Cr^+$ से कम होती है। इसी प्रकार से $Mn^{2+}$ का विन्यास $d^5$ है अतः $Fe^{2+}$ की एन्थैल्पी $Mn^{2+}$ से कम है। दूसरे शब्दों में हम कह सकते हैं कि Fe की तृतीय आयनन एन्थैल्पी Mn से कम है। इन धातुओं की निम्नतम ऑक्सीकरण अवस्था +2 है। गैसीय अणुओं से $M^{2+}$ आयन बनाने हेतु, कणन एन्थैल्पी के साथ-साथ प्रथम एवं द्वितीय आयनन ऊर्जाओं की भी आवश्यकता होती है। प्रमुख पद द्वितीय आयनन एन्थैल्पी है, जिसका मान Cr और Cu के लिए अप्रत्याशित रूप से उच्च है, जिनमें $M^+$ आयनों का क्रमशः $d^5$ तथा $d^{10}$ विन्यास होता है। Zn के लिए संगत मान कम होता है क्योंकि आयनन हेतु एक 1s इलेक्ट्रॉन निकलता है जिससे स्थायी $d^{10}$ विन्यास प्राप्त होता है। तृतीय आयनन एन्थैल्पी में प्रवृत्ति $4s$ कक्षक के कारक द्वारा जटिल नहीं बनती और $d^5$ ($Mn^{2+}$) तथा $d^{10}$ ($Zn^{2+}$) से एक इलेक्ट्रॉन हटाने में अधिक कठिनाई प्रदर्शित होती है। सामान्यतः, तृतीय आयनन एन्थैल्पी पर्याप्त उच्च हैं। कॉपर, जिंक और निकैल की तृतीय आयनन एन्थैल्पी के उच्च मान इंगित करते हैं कि क्यों इन तत्वों की +2 से उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्राप्त करना कठिन है।

यद्यपि आयनन एन्थैल्पियाँ, ऑक्सीकरण अवस्थाओं के तुलनात्मक स्थायित्व से संबंधित कुछ मार्गदर्शन देती हैं, फिर भी यह समस्या बहुत जटिल है और तात्कालिक व्यापकीकरण हेतु संशोधनीय नहीं है।





© NCERT not to be republished

### 8.3.4 ऑक्सीकरण अवस्था

संक्रमण तत्वों के विशिष्ट लक्षणों में से एक लक्षण इन तत्वों द्वारा यौगिकों में कई ऑक्सीकरण अवस्थाएं दर्शाना है। सारणी 8.3 में प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों की सामान्य ऑक्सीकरण अवस्थाओं को सूचीबद्ध किया गया है।

**सारणी 8.3**– प्रथम संक्रमण श्रेणी की धातुओं की ऑक्सीकरण अवस्थाएं (अति सामान्य ऑक्सीकरण अवस्थाओं को मोटे टाइप में दिखाया गया है।)

| Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | +2 | +2 | +2 | **+2** | **+2** | **+2** | **+2** | +1 | **+2** |
| +3 | +3 | +3 | **+3** | +3 | **+3** | **+3** | +3 | **+2** | |
| | **+4** | +4 | +4 | +4 | +4 | +4 | +4 | | |
| | | **+5** | +5 | +5 | | | | | |
| | | | **+6** | +6 | +6 | | | | |
| | | | | **+7** | | | | | |

अत्यधिक संख्या में ऑक्सीकरण अवस्थाएं दर्शाने वाले तत्व संक्रमण श्रेणी के मध्य में या इसके निकट स्थित हैं। उदाहरणार्थ, मैंगनीज +2 से +7 तक की सभी ऑक्सीकरण अवस्थाएं दर्शाता है। श्रेणी के दोनों किनारों पर ऑक्सीकरण अवस्थाओं की संख्या कम पाई जाती है। इसका कारण तत्वों (Sc, Ti) में परित्याग या साझेदारी के लिए कम इलेक्ट्रॉनों की उपलब्धता अथवा तत्वों के संयोजकता कोश में *d* इलेक्ट्रॉनों की अधिक संख्या (परिमाणतः भागीदारी के लिए कम कक्षकों की उपलब्धता) [Cu, Zn] है। इस प्रकार प्रथम श्रेणी के आरंभ में स्कैन्डियम (II) वास्तविकता में अज्ञात है तथा Ti(II) या Ti(III) की तुलना में Ti(IV) अधिक स्थायी है। श्रेणी के दूसरे छोर पर ज़िंक की एकमात्र ऑक्सीकरण अवस्था +2 है (*d* इलेक्ट्रॉनों की भागीदारी नहीं है)। सामान्य स्थायित्व वाली अधिकतम ऑक्सीकरण अवस्थाओं की संख्या मैंगनीज तक *s* तथा *d* कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या के योग के बराबर है। ($Ti^{IV}O_2$, $V^{V}O_2^{+}$, $Cr^{VI}O_4^{2-}$, $Mn^{VII}O_4^{-}$)। इसके पश्चात् तत्वों की उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाओं के स्थायित्व में आकस्मिक कमी आ जाती है जिसका अनुगमन करने वाली अभिलक्षणिक स्पीशीज़ हैं ($Fe^{II,III}$, $Co^{II,III}$, $Ni^{II}$, $Cu^{I,II}$ तथा $Zn^{II}$)।

परिवर्तनीय ऑक्सीकरण अवस्थाएं जो कि संक्रमण तत्वों की एक विशेषता हैं, का कारण है, अपूर्ण *d* कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का इस प्रकार से प्रवेश करना, जिससे इन तत्वों की ऑक्सीकरण अवस्थाओं में एक का अंतर बना रहता है। इसका उदाहरण, $V^{II}$, $V^{III}$, $V^{IV}$, $V^{V}$ हैं। उल्लेखनीय है कि असंक्रमण तत्वों (non-transition elements) में, विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं में सामान्यतः दो का अंतर पाया जाता है।

*d*-ब्लॉक तत्त्वों के वर्गों (वर्ग 4 से 10) की ऑक्सीकरण अवस्थाओं की परिवर्तनशीलता में एक रोचक तथ्य देखने को मिलता है। *p*-ब्लॉक में (अक्रिय युगल प्रभाव के कारण) भारी सदस्यों द्वारा निम्न ऑक्सीकरण अवस्थाएं बनना अनुकूल होता है, जबकि *d*-ब्लॉक में इसका विपरीत सही है। उदाहरणार्थ– वर्ग 6 में Mo(VI) तथा W(VI) का स्थायित्व Cr(VI) से अधिक हैं। अतः अम्लीय माध्यम में Cr(VI), डाइक्रोमेट के रूप में प्रबल ऑक्सीकारक है जबकि $MoO_3$ एवं $WO_3$ नहीं।

निम्न ऑक्सीकरण अवस्थाएं तब पाई जाती है जब एक संकुल यौगिक में ऐसे लिगन्ड हों जिनमें $\sigma$–आबंधन के अतिरिक्त $\pi$–ग्राही गुण भी पाए जाते हों। उदाहरणार्थ – $Ni(CO)_4$ और $Fe(CO)_5$, में निकैल और आयरन की ऑक्सीकरण अवस्था शून्य है।

© NCERT not to be republished

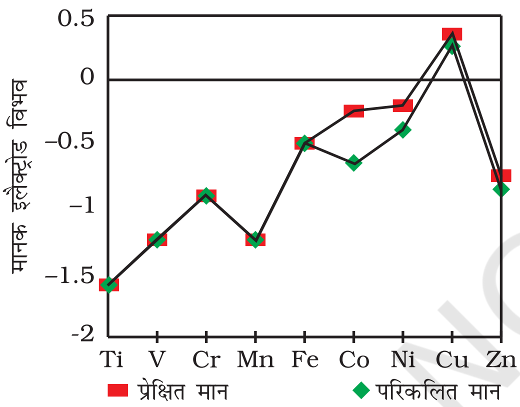
**उदाहरण 8.3** ऐसे संक्रमण तत्त्व का नाम बताइए जिसमें परिवर्तनीय ऑक्सीकरण अवस्थाएं नहीं पाई जातीं।

**हल** स्कैन्डियम (Z=21) परिवर्तनीय ऑक्सीकरण अवस्थाएं नहीं दर्शाता।

**पाठ्यनिहित प्रश्न**

**8.3** संक्रमण तत्त्वों की 3*d* श्रेणी का कौन सा तत्व बड़ी संख्या में ऑक्सीकरण अवस्थाएं दर्शाता है एवं क्यों?

### 8.3.5 $M^{2+}/M$ मानक इलैक्ट्रोड विभवों में प्रवृत्तियाँ




*चित्र 8.4–Ti से Zn तक के तत्त्वों के* ($M^{2+} \rightarrow M^{o}$) *मानक इलैक्ट्रोड विभवों के प्रेक्षित तथा परिकलित मान*

विलयन में ठोस धातु के $M^{2+}$ आयन में रूपांतरण से संबंधित ऊष्मा-रासायनिक प्राचल और मानक इलैक्ट्रोड विभव सारणी 8.4 में दिए गए हैं। सारणी 8.4 के मानों का उपयोग करके परिकलित मानों तथा $E^{\ominus}$ के प्रेक्षित मानों के मध्य तुलना को चित्र 8.4 में दर्शाया गया है।

कॉपर का घनात्मक $E^{\ominus}$ के कारण अद्वितीय व्यवहार, इसकी अम्लों से $H_2$ मुक्त करने की असमर्थता का स्पष्टीकरण देता है। केवल ऑक्सीकारक अम्ल (नाइट्रिक अम्ल और गरम सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल) ही Cu के साथ अभिक्रिया करते हैं और ये अम्ल अपचित हो जाते हैं। Cu(s) के $Cu^{2+}$(aq) में रूपांतरण के लिए आवश्यक उच्च ऊर्जा, इसकी जलयोजन एन्थैल्पी से संतुलित नहीं हो पाती। श्रेणी में $E^{\ominus}$ के कम ऋणात्मक मानों की सामान्य प्रवृत्ति धातुओं के प्रथम एवं द्वितीय आयनन एन्थैल्पी के योग में सामान्य वृद्धि से संबंधित है। यह जानना रोचक है कि Mn, Ni तथा Zn के $E^{\ominus}$ के मान सामान्य प्रवृत्ति द्वारा आपेक्षित मानों से अधिक ऋणात्मक होते हैं।

**सारणी 8.4– प्रथम श्रेणी के संक्रमण तत्वों के ऊष्मा-रासायनिक मान (kJ mol-1) और M(II) से M में अपचयन के मानक इलैक्ट्रोड विभवों के मान**

| तत्त्व (M) | $\Delta_a H^{\ominus}$ (M) | $\Delta_i H_1^{\ominus}$ | $\Delta_i H_2^{\ominus}$ | $\Delta_{hyd} H^{\ominus}(M^{2+})$ | $E^{\ominus}$/V |
|---|---|---|---|---|---|
| Ti | 469 | 656 | 1309 | –1866 | –1.63 |
| V | 515 | 650 | 1414 | –1895 | –1.18 |
| Cr | 398 | 653 | 1592 | –1925 | –0.90 |
| Mn | 279 | 717 | 1509 | –1862 | –1.18 |
| Fe | 418 | 762 | 1561 | –1998 | –0.44 |
| Co | 427 | 758 | 1644 | –2079 | –0.28 |
| Ni | 431 | 736 | 1752 | –2121 | –0.25 |
| Cu | 339 | 745 | 1958 | –2121 | 0.34 |
| Zn | 130 | 906 | 1734 | –2059 | –0.76 |



2022-23

© NCERT not to be republished

**उदाहरण 8.4** $Cr^{2+}$ अपचायक है जबकि $Mn^{3+}$ ऑक्सीकारक, जबकि दोनों का $d^4$ विन्यास है, क्यों?

**हल** $Cr^{2+}$ एक अपचायक है; क्योंकि इसका विन्यास $d^4$ से $d^3$ में परिवर्तित होता है जिसमें अर्ध-भरित $t_{2g}$ स्तर (एकक 9 देखें) होता है। दूसरी ओर $Mn^{3+}$ से $Mn^{2+}$ में परिवर्तन से अर्धभरित ($d^5$) विन्यास प्राप्त होता है जो इसे अतिरिक्त स्थायित्व प्रदान करता है।

**पाठ्यनिहित प्रश्न**

**8.4** कॉपर के लिए $E^{\ominus}(M^{2+}/M)$ का मान घनात्मक (+0.34V) है। इसके संभावित कारण क्या हैं?
(संकेत- इसके उच्च $\Delta_a H^{\ominus}$ और $\Delta_{hyd} H^{\ominus}$ पर ध्यान दें)

$Mn^{2+}$ में अर्ध-भरित *d*- कक्षक का स्थायित्व और $Zn^{2+}$ में पूर्णभरित $d^{10}$ विन्यास इनके $E^{\ominus}$ मानों से संबंधित है, जबकि Ni का $E^{\ominus}$ इसके उच्चतम ऋणात्मक $\Delta_{hyd} H^{\ominus}$ से संबंधित है।

### 8.3.6 मानक इलैक्ट्रोड विभवों $M^{3+}/M^{2+}$ में प्रवृत्तियाँ

सारणी 8.2 में $E^{\ominus}(M^{3+}/M^{2+})$ के मानों का अवलोकन इनकी परिवर्तनशील प्रवृत्तियों को दर्शाता है। Sc के लिए इसका निम्न मान, $Sc^{3+}$ के स्थायित्व को दर्शाता है जिसका विन्यास अक्रिय गैस विन्यास है। Zn के लिए इसके उच्चतम मान का कारण $Zn^{2+}$ के स्थायी $d^{10}$ विन्यास से एक इलेक्ट्रॉन का हटना है। Mn के लिए अपेक्षाकृत उच्च मान दर्शाता है कि $M_n^{2+}(d^5)$ विशेष रूप से स्थायी है जबकि Fe के अपेक्षाकृत निम्न मान, $Fe^{3+}(d^5)$ के अतिरिक्त स्थायित्व को दर्शाते हैं। V के अपेक्षाकृत निम्न मान $V^{2+}$ के स्थायित्व से संबंधित हैं। (अर्धभरित $t_{2g}$ स्तर, एकक 9)।

### 8.3.7 उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्थाओं के स्थायित्व की प्रवृत्तियाँ

सारणी 8.5 संक्रमण धातुओं की 3*d* श्रेणी के स्थायी हैलाइडों को दर्शाती है। उच्चतम ऑक्सीकरण संख्या $TiX_4$ (टेट्राहैलाइडों), $VF_5$ और $CrF_6$ में प्राप्त होती हैं। Mn की +7 ऑक्सीकरण अवस्था सरल हैलाइड में प्रदर्शित नहीं होती परंतु $MnO_3F$ ज्ञात है और Mn के पश्चात् सिवाय $FeX_3$ और $CoF_3$ के कोई भी धातु ट्राइहैलाइड नहीं बनाता।

अधिकतम ऑक्सीकरण अवस्था को स्थायित्व प्रदान करने की फ्लुओरीन की क्षमता या तो इसकी उच्च जालक ऊर्जा के कारण होती है, जैसे कि $CoF_3$ के संदर्भ में या उच्च सहसंयोजक यौगिकों जैसे $VF_5$ और $CrF_6$ में, उच्च आबंध एन्थैल्पी के कारण होती है।

**सारणी 8.5– 3*d* धातुओं के हैलाइडों के सूत्र**

| ऑक्सीकरण संख्या | धातु हैलाइड | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| + 6 | | | $CrF_6$ | | | | | | |
| + 5 | | $VF_5$ | $CrF_5$ | | | | | | |
| + 4 | $TiX_4$ | $VX^I_4$ | $CrX_4$ | $MnF_4$ | | | | | |
| + 3 | $TiX_3$ | $VX_3$ | $CrX_3$ | $MnF_3$ | $FeX^I_3$ | $CoF_3$ | | | |
| + 2 | $TiX_2^{III}$ | $VX_2$ | $CrX_2$ | $MnX_2$ | $FeX_2$ | $CoX_2$ | $NiX_2$ | $CuX_2^{II}$ | $ZnX_2$ |
| + 1 | | | | | | | | $CuX^{III}$ | |

यहाँ $X = F \rightarrow I$; $X^I = F \rightarrow Br$; $X^{II} = F, Cl$; $X^{III} = Cl \rightarrow I$

© NCERT not to be republished

यद्यपि $VF_5$ केवल $V^V$ को प्रदर्शित करता है, अन्य हैलाइड जलअपघटन पर ऑक्सोहैलाइड, $VOX_3$ देते हैं। फ्लुओराइडों का दूसरा गुण, निम्न ऑक्सीकरण अवस्था में इनका अस्थायित्व है, जैसे- $VX_2$(X=Cl,Br और I) में और यही CuX के लिए लागू होता है। दूसरी ओर आयोडाइड के अतिरिक्त $Cu^{II}$ के सभी हैलाइड ज्ञात हैं। यहाँ $Cu^{2+}$, $I^-$ को $I_2$ में ऑक्सीकृत करता है –

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow Cu_2I_2(s) + I_2$$

तथापि अनेक $Cu^+$ यौगिक जलीय विलयन में अस्थायी हैं तथा निम्नानुसार असमानुपातित होते हैं–

$$2Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu$$

$Cu^{2+}$(aq) का स्थायित्व $Cu^+$(aq) से अधिक होने का कारण इसकी जलयोजन एन्थैल्पी $\Delta_{hyd}H^\ominus$ का $Cu^{2+}$ की तुलना में बहुत अधिक ऋणात्मक मान होना है, जो कॉपर की द्वितीय आयनन एन्थैल्पी की क्षतिपूर्ति से अधिक है।

ऑक्सीजन की उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था को स्थायित्व प्रदान करने की क्षमता ऑक्साइडों में प्रदर्शित होती है। ऑक्साइडों में उच्चतम ऑक्सीकरण संख्या (सारणी 8.6) उनकी वर्ग संख्या से मेल खाती है और यह $Sc_2O_3$ से $Mn_2O_7$ तक देखने को मिलती है। वर्ग 7 के बाद, Fe के उच्च ऑक्साइड $Fe_2O_3$ से आगे ज्ञात नहीं है। यद्यपि क्षारकीय माध्यम में फेरेट (VI) अवस्था में, $(FeO_4)^{2-}$, आयन बनते हैं परंतु यह शीघ्र ही $Fe_2O_3$ व $O_2$ में विघटित हो जाते हैं। ऑक्साइड के अतिरिक्त, ऑक्सोकैटायन $V^V$ को $VO_2^+$, $V^{IV}$ को $VO^{2+}$ तथा $Ti^{IV}$ को $TiO^{2+}$ के रूप में स्थायित्व प्रदान करते हैं। फ्लुओरीन की अपेक्षा ऑक्सीजन की इन उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाओं को स्थायित्व प्रदान करने की क्षमता अधिक होती है। इस प्रकार Mn का उच्चतम फ्लुओराइड $MnF_4$ है जबकि उच्च ऑक्साइड $Mn_2O_7$ है। ऑक्सीजन की धातुओं के साथ बहुआबंध बनाने की क्षमता से इसकी उत्कृष्टता को समझा जा सकता है। सहसंयोजक ऑक्साइड $Mn_2O_7$ में, प्रत्येक Mn परमाणु, चतुष्फलकीय रूप से एक Mn-O-Mn सेतु सहित O परमाणुओं से घिरा रहता है। $V^V$, $Cr^{VI}$, $Mn^V$, $Mn^{VI}$ और $Mn^{VII}$ के लिए चतुष्फलकीय $[MO_4]^{n-}$ आयन ज्ञात है।

**सारणी 8.6– *3d* धातुओं के ऑक्साइड**

| ऑक्सीकरण संख्या | समूह 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| + 7 | | | | | $Mn_2O_7$ | | | | | |
| + 6 | | | | $CrO_3$ | | | | | | |
| + 5 | | | $V_2O_5$ | | | | | | | |
| + 4 | | $TiO_2$ | $V_2O_4$ | $CrO_2$ | $MnO_2$ | | | | | |
| + 3 | $Sc_2O_3$ | $Ti_2O_3$ | $V_2O_3$ | $Cr_2O_3$ | $Mn_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | | | | |
| | | | | | $Mn_3O_4$* | $Fe_3O_4$* | $Co_3O_4$* | | | |
| + 2 | | TiO | VO | (CrO) | MnO | FeO | CoO | NiO | CuO | ZnO |
| + 1 | | | | | | | | | $Cu_2O$ | |

* *मिश्रित ऑक्साइड*



2022-23

© NCERT not to be republished

**उदाहरण 8.5** आप श्रेणी $VO_2^+ < Cr_2O_7^{2-} < MnO_4^-$ में ऑक्सीकारक क्षमता में वृद्धि को कैसे स्पष्ट करेंगे?

**हल** इसका कारण इनके अपचयन के बाद प्राप्त निम्न स्पीशीज़ के स्थायित्व में वृद्धि है।

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**8.5** संक्रमण तत्त्वों की प्रथम श्रेणी में आयनन एन्थैल्पी (प्रथम और द्वितीय) में अनियमित परिवर्तन को आप कैसे समझायेंगे?

### 8.3.8 रासायनिक अभिक्रियाशीलता एवं $E^\ominus$ मान

संक्रमण धातुओं की रासायनिक अभिक्रियाशीलता व्यापक रूप से परिवर्तनशील है। बहुत-सी धातुएं पर्याप्त विद्युतधनीय हैं तथा खनिज अम्लों में विलेय हैं, जबकि कुछ धातुएँ 'उत्कृष्ट' हैं, जो कि साधारण अम्लों द्वारा प्रभावित नहीं होती।

कॉपर धातु को छोड़कर प्रथम श्रेणी के तत्व अपेक्षाकृत अधिक अभिक्रियाशील होते हैं जो 1M $H^+$ आयनों द्वारा ऑक्सीकृत हो जाते हैं, यद्यपि इन धातुओं की हाइड्रोजन आयन ($H^+$) जैसे ऑक्सीकारकों से अभिक्रिया करने की वास्तविक दर में कभी-कभी कमी आ जाती है। उदाहरणार्थ— कक्ष ताप पर टाइटेनियम एवं वैनेडियम तनु ऑक्सीकारक अम्लों के प्रति निष्क्रिय हैं। $M^{2+}/M$ के $E^\ominus$ के मान श्रेणी में द्विसंयोजी धनायनों के बनाने की घटती हुई प्रवृत्ति को दर्शाते हैं (सारणी 8.2)। $E^\ominus$ के कम ऋणात्मक मानों की ओर जाने की सामान्य प्रवृत्ति प्रथम एवं द्वितीय आयनन एन्थैल्पी के योग में सामान्य वृद्धि से संबंधित है। यह जानना रोचक है कि Mn, Ni और Zn के $E^\ominus$ मान सामान्य प्रवृत्ति से आपेक्षित मानो की तुलना में अधिक ऋणात्मक हैं। जबकि $Mn^{2+}$ में अर्ध भरित *(d)* उपकोश *($d^5$)* तथा $Zn^{2+}$ में पूर्ण भरित *d*-उपकोश का स्थायित्व इनके $E^\ominus$ के मानों से संबंधित है; निकैल के लिए $E^\ominus$ का मान इसकी उच्चतम ऋणात्मक जलयोजन एन्थैल्पी से संबंधित है।

$M^{3+}/M^{2+}$ रेडॉक्स युग्म के $E^\ominus$ मानों के अवलोकन (सारणी 8.2) से स्पष्ट है कि $Mn^{3+}$ तथा $Co^{3+}$ आयन जलीय विलयन में प्रबलतम ऑक्सीकरण कर्मक का कार्य करते हैं। $Ti^{2+}$, $V^{2+}$ तथा $Cr^{2+}$ आयन प्रबल अपचायी कर्मक (अपचायक) हैं तथा तनु अम्ल से हाइड्रोजन गैस मुक्त करते हैं। उदाहरणार्थ–

$$2\,Cr^{2+}(aq) + 2\,H^+(aq) \rightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + H_2(g)$$

**उदाहरण 8.6** संक्रमण धातुओं की प्रथम श्रेणी के $E^\ominus$ के मान है–

| $E^\ominus$ | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $(M^{2+}/M)$ | –1.18 | – 0.91 | –1.18 | – 0.44 | – 0.28 | – 0.25 | +0.34 |

इन मानों में अनियमितता के कारण को समझाइए।

**हल** $E^\ominus$ $(M^{2+}/(M)$ के मान नियमित नहीं हैं, इसे हम आयनन एन्थैल्पी में अनियमित परिवर्तन $(\Delta_iH_1+\Delta_iH_2)$ तथा उर्ध्वपातन एन्थैल्पी द्वारा समझा सकते हैं जो कि मैंगनीज और वैनेडियम के लिए अपेक्षाकृत बहुत कम होती है।

**उदाहरण 8.7** $Mn^{3+}/Mn^{+2}$ युग्म के लिए $E^\ominus$ का मान $Cr^{3+}/Cr^{2+}$ अथवा $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ के मानों से बहुत अधिक धनात्मक क्यों होता है? समझाइए।

**हल** इसके लिए Mn की तृतीय आयनन ऊर्जा का बहुत अधिक मान ($d^5$ से $d^4$ में परिवर्तन के लिए आवश्यक) उत्तरदायी है। इससे यह भी स्पष्ट होता है कि क्यों Mn की +3 अवस्था ज़्यादा महत्त्व की नहीं है।



2022-23

© NCERT not to be republished

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**8.6** कोई धातु अपनी उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था केवल ऑक्साइड अथवा फ्लुओराइड में ही क्यों प्रदर्शित करती है?

**8.7** $Cr^{2+}$ और $Fe^{2+}$ में से कौन प्रबल अपचायक है और क्यों?

### 8.3.9 चुबंकीय गुण

पदार्थ पर चुंबकीय क्षेत्र अनुप्रयुक्त करने पर मुख्यतः दो प्रकार के चुंबकीय व्यवहार प्रदर्शित होते हैं – *प्रतिचुंबकत्व* (*diamagnetism*) तथा *अनुचुंबकत्व* (*Paramagnetism*) (एकक 1)। प्रतिचुंबकीय पदार्थ, अनुप्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र द्वारा प्रतिकर्षित होते हैं परंतु अनुचुंबकीय पदार्थ आकर्षित होते हैं। जो पदार्थ चुंबकीय क्षेत्र में प्रबल रूप से आकर्षित होते हैं, वे *लोहचुंबकीय* (*Ferromagnetic*) कहलाते हैं। वास्तव में, लोहचुंबकत्व, अनुचुंबकत्व का चरम स्वरूप है। बहुत से संक्रमण धातु आयन अनुचुंबकीय हैं।

अनुचुंबकत्व की उत्पत्ति, अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण होती है, प्रत्येक ऐसे अयुगलित इलेक्ट्रॉन का *चुंबकीय आघूर्ण* (magnetic moment), *प्रचक्रण कोणीय संवेग* (spin angular momentum) तथा *कक्षीय कोणीय संवेग* (orbital angular momentum) से संबंधित होता है। प्रथम संक्रमण श्रेणी की धातुओं के यौगिकों में कक्षीय कोणीय संवेग का योगदान प्रभावी रूप से शमित (quench) हो जाता है इसलिए इसका कोई महत्व नहीं रह जाता। अतः इनके लिए चुंबकीय आघूर्ण का निर्धारण उसमें उपस्थित अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की संख्या के आधार पर किया जाता है तथा इसकी गणना नीचे दिए गए 'प्रचक्रण-मात्र' (Spin only) सूत्र द्वारा की जाती है।

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

यहाँ n अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की संख्या है तथा $\mu$ चुंबकीय आघूर्ण है जिसका मात्रक बोर मैग्नेटॉन (BM) है। एक अयुगलित इलेक्ट्रॉन का चुंबकीय आघूर्ण 1.73 बोर मैग्नेटॉन (BM) होता है।

अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की बढ़ती संख्या के साथ चुंबकीय आघूर्ण का मान बढ़ता है। अतः प्रेक्षित चुंबकीय आघूर्ण से परमाणुओं, अणुओं तथा आयनों में उपस्थित अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की संख्या का संकेत मिलता है। 'प्रचक्रण-मात्र' सूत्र द्वारा गणना से प्राप्त चुंबकीय आघूर्ण के मान तथा प्रयोगों के आधार पर निर्धारित प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के चुंबकीय आघूर्णों के मान सारणी 8.7 में दिए गए हैं। प्रायोगिक आँकड़े मुख्य रूप से विलयन में उपस्थित जलयोजित आयनों अथवा ठोस अवस्था के लिए हैं।

**सारणी 8.7– चुंबकीय आघूर्ण के परिकलित एवं प्रेक्षित मान (BM)**

| आयन | विन्यास | अयुग्मित इलेक्ट्रॉन | चुंबकीय आघूर्ण | |
|---|---|---|---|---|
| | | | परिकलित | प्रेक्षित |
| $Sc^{3+}$ | $3d^0$ | 0 | 0 | 0 |
| $Ti^{3+}$ | $3d^1$ | 1 | 1.73 | 1.75 |
| $Tl^{2+}$ | $3d^2$ | 2 | 2.84 | 2.76 |
| $V^{2+}$ | $3d^3$ | 3 | 3.87 | 3.86 |
| $Cr^{2+}$ | $3d^4$ | 4 | 4.90 | 4.80 |

© NCERT not to be republished

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $Mn^{2+}$ | $3d^5$ | 5 | 5.92 | 5.96 |
| $Fe^{2+}$ | $3d^6$ | 4 | 4.90 | 5.3 – 5.5 |
| $Co^{2+}$ | $3d^7$ | 3 | 3.87 | 4.4 – 5.2 |
| $Ni^{2+}$ | $3d^8$ | 2 | 2.84 | 2.9 – 3, 4 |
| $Cu^{2+}$ | $3d^9$ | 1 | 1.73 | 1.8 – 2.2 |
| $Zn^{2+}$ | $3d^{10}$ | 0 | 0 | |

**उदाहरण 8.8** जलीय विलयन में द्विसंयोजी आयन के चुंबकीय आघूर्ण की गणना कीजिए; यदि इसका परमाणु क्रमांक 25 है।

**हल** जलीय विलयन में परमाणु क्रमांक 25 वाले द्विसंयोजी आयन में अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की संख्या 5 होगी। अत: इसका चुंबकीय आघूर्ण होगा, $\mu = \sqrt{5(5+2)} = 5.92\,\text{BM}$

**पाठ्यनिहित प्रश्न**

8.8 $M^{2+}$(aq) ion ($Z = 27$) के लिए 'प्रचक्रण-मात्र' चुंबकीय आघूर्ण की गणना कीजिए।

### 8.3.10 रंगीन आयनों का बनना

*चित्र 8.5 — प्रथम संक्रमण श्रेणी के कुछ धात्विक आयनों के जलीय विलयनों के रंग। बाईं ओर से दाईं ओर $V^{4+}$, $V^{3+}$, $Mn^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$ और $Cu^{2+}$.*

जब निम्न उर्जा वाले *d*-कक्षक से इलेक्ट्रॉन का उत्तेजन, उच्च ऊर्जा वाले *d*-कक्षक में होता है तो उत्तेजन ऊर्जा (energy of excitation) का मान अवशोषित प्रकाश की आवृत्ति के संगत होता है (एकक 9)। सामान्यत: यह आवृत्ति, दृश्य प्रक्षेत्र (visible region) में स्थित होती है। प्रेक्षित रंग, अवशोषित प्रकाश का पूरक रंग होता है। अवशोषित प्रकाश के आवृत्ति का निर्धारण लिगन्ड (Ligand) के स्वभाव के आधार पर किया जाता है। सारणी 8.8 में आयनों के जलीय विलयन में प्रेक्षित रंगों को क्रमबद्ध किया गया है, यहाँ जल के अणु लिगन्ड का कार्य करते हैं। चित्र 8.5 में कुछ *d*-ब्लॉक तत्वों के रंगीन विलयनों को दर्शाया गया है।

**सारणी 8.8– प्रथम संक्रमण श्रेणी के कुछ जलयोजित धातु आयनों के रंग**

| विन्यास | उदाहरण | रंग |
|---|---|---|
| $3d^0$ | $Sc^{3+}$ | रंगहीन |
| $3d^0$ | $Ti^{4+}$ | रंगहीन |
| $3d^1$ | $Ti^{3+}$ | नीललोहित |
| $3d^1$ | $V^{4+}$ | नीला |
| $3d^2$ | $V^{3+}$ | हरा |
| $3d^3$ | $V^{2+}$ | बैंगनी |
| $3d^3$ | $Cr^{3+}$ | बैंगनी |
| $3d^4$ | $Mn^{3+}$ | बैंगनी |
| $3d^4$ | $Cr^{2+}$ | नीला |
| $3d^5$ | $Mn^{2+}$ | गुलाबी |
| $3d^5$ | $Fe^{3+}$ | पीला |



2022-23

© NCERT not to be republished

| | | |
|---|---|---|
| $3d^6$ | $Fe^{2+}$ | हरा |
| $3d^6 3d^7$ | $Co^{3+} Co^{2+}$ | नीला-गुलाबी |
| $3d^8$ | $Ni^{2+}$ | हरा |
| $3d^9$ | $Cu^{2+}$ | नीला |
| $3d^{10}$ | $Zn^{2+}$ | रंगहीन |

### 8.3.11 संकुल यौगिकों का बनना

संकुल यौगिक वे यौगिक होते हैं जिनमें धातु आयन निश्चित संख्या में ऋणायन अथवा उदासीन अणुओं से बंधन करके संकुलन स्पीशीज़ बनाते हैं। जिनके अपने अभिलक्षणिक गुण होते हैं। इसके कुछ उदाहरण हैं— $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ तथा $[PtCl_4]^{2-}$ (एकक 9 में संकुल यौगिकों के रसायन की विस्तृत चर्चा की गई है)। संक्रमण तत्त्व अनेक संकुल यौगिकों की रचना करते हैं। इसका मुख्य कारण है धातु आयनों के आकार का छोटा होना, धातु आयनों पर उच्च आयनिक आवेश तथा आबंधों के बनने के लिए $d$ कक्षकों की उपलब्धता।

### 8.3.12 उत्प्रेरकीय गुण

संक्रमण धातुएं तथा इनके यौगिक उत्प्रेरकीय सक्रियता के लिए जाने जाते हैं। संक्रमण धातुओं का यह गुण उनकी परिवर्तनशील संयोजकता एवं संकुल यौगिक के बनाने के गुण के कारण हैं। वैनेडियम (V) ऑक्साइड (संस्पर्श प्रक्रम में), सूक्ष्म विभाजित आयरन (हाबर प्रक्रम में) और निकैल (उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनन में) संक्रमण धातुओं के द्वारा उत्प्रेरण के कुछ उदाहरण हैं। उत्प्रेरक के ठोस पृष्ठ पर अभिकारक के अणुओं तथा उत्प्रेरक की सतह के परमाणुओं के बीच आबंधों की रचना होती है। आंबध बनाने के लिए प्रथम संक्रमण श्रेणी की धातुएं $3d$ एवं $4s$ इलेक्ट्रॉनों का उपयोग करती हैं। परिणामस्वरूप, उत्प्रेरक की सतह पर अभिकारक की सांद्रता में वृद्धि हो जाती है तथा अभिकारक के अणुओं में उपस्थित आबंध दुर्बल हो जाते हैं। सक्रियण ऊर्जा का मान घट जाता है। ऑक्सीकरण अवस्थाओं में परिवर्तन हो सकने के कारण संक्रमण धातुएं उत्प्रेरक के रूप में अधिक प्रभावी होती हैं। उदाहरणार्थ— आयरन (III), आयोडाइड आयन तथा परसल्फेट आयन के बीच संपन्न होने वाली अभिक्रिया को उत्प्रेरित करता है।

$$2\,I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_2 + 2\,SO_4^{2-}$$

इस उत्प्रेरकीय अभिक्रिया का स्पष्टीकरण इस प्रकार हैं—

$$2\,Fe^{3+} + 2\,I^- \rightarrow 2\,Fe^{2+} + I_2$$

$$2\,Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow 2\,Fe^{3+} + 2SO_4^{2-}$$

### 8.3.13 अंतराकाशी यौगिकों का बनना

जब संक्रमण धातुओं के क्रिस्टल जालक के भीतर छोटे आकार वाले परमाणु जैसे H, N या C संपाशित हो जाते हैं तो अंतराकाशी यौगिकों की रचना होती है। ये यौगिक सामान्यतया *असमीकरणमितीय* (non-stoichiometric) होते हैं तथा न तो आयनी होते हैं और न ही सहसंयोजी। उदाहरण के लिए TiC, $Mn_4N$, $Fe_3H$, $VH_{0.56}$ तथा $TiH_{1.7}$ इत्यादि। उद्धृत सूत्र धातुओं की कोई सामान्य ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित नहीं करते। संघटनों की प्रकृति के आधार पर, इस प्रकार के यौगिक *अंतराकाशी यौगिक* (interstitial compounds) कहलाते हैं। इन यौगिकों के मुख्य भौतिक एवं रासायनिक अभिलक्षण निम्न होते हैं –

(i) अंतराकाशी यौगिकों के गलनांक उच्च होते हैं जो शुद्ध धातुओं से भी अधिक हैं।

(ii) ये अति कठोर होते हैं। यहाँ तक कि कुछ बोराइडों की कठोरता लगभग हीरे की कठोरता के समान होती है।

(iii) इन यौगिकों की धात्विक चालकता सुरक्षित रहती है।

(iv) रासायनिक रूप से अंतराकाशी यौगिक निष्क्रिय होते हैं।



© NCERT not to be republished

### 8.3.14 मिश्रातुओं का बनना

मिश्रातु (alloy) विभिन्न धातुओं का सम्मिश्रण होते हैं जो कि धातुओं के सम्मिश्रण से प्राप्त होते हैं। मिश्रातु समांगी ठोस विलयन हो सकते हैं जिनमें एक धातु के परमाणु, दूसरी धातु के परमाणुओं में अनियमित रूप से वितरित रहते हैं। इस प्रकार के मिश्रातुओं की रचनाएं उन परमाणुओं द्वारा होती हैं जिनकी धात्विक त्रिज्याओं में 15% का अंतर हो। संक्रमण धातुओं के अभिलक्षणिक गुणों तथा उनकी त्रिज्याओं में समानता के कारण संक्रमण धातुओं द्वारा मिश्रातुओं की रचना सरलतापूर्वक होती है। इस प्रकार प्राप्त मिश्रातु कठोर होते हैं तथा इनके गलनांक सामान्यतया उच्च होते हैं। फेरस मिश्रातु सबसे सुपरिचित मिश्रातु हैं। क्रोमियम, वैनेडियम, टंगस्टन, मॉलिब्डेनम तथा मैंगनीज का उपयोग विभिन्न प्रकार के स्टील तथा स्टेनलेस स्टील के उत्पादन में किया जाता है। असंक्रमण धातुओं तथा संक्रमण धातुओं के संयोग से प्राप्त मिश्रातु औद्योगिक महत्त्व के होते हैं, जिनके उदाहरण हैं— पीतल (कॉपर-जिंक), कांसा (कॉपर-टिन) आदि।

**उदाहरण 8.9** ऑक्सीकरण अवस्था के 'असमानुपातन' का क्या अर्थ है? एक उदाहरण दीजिए।

**हल** जब एक विशिष्ट ऑक्सीकरण अवस्था उससे कम तथा उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाओं की तुलना में कम स्थायी हो तो उसका असमानुपातन होता है। उदाहरण– मैंगनीज (VI), ऑक्सीकरण अवस्था मैंगनीज (VII) तथा मैंगनीज (IV) की तुलना में अम्लीय माध्यम में कम स्थायी है।

$$3\,Mn^{VI}O_4^{2-} + 4\,H^+ \rightarrow 2\,Mn^{VII}O_4^- + Mn^{IV}O_2 + 2H_2O$$

**पाठ्यनिहित प्रश्न**

8.9 स्पष्ट कीजिए कि $Cu^+$ आयन जलीय विलयन में स्थायी नहीं है, क्यों? समझाइए।

## 8.4 संक्रमण तत्वों के कुछ महत्वपूर्ण यौगिक

उच्च ताप पर संक्रमण धातुओं एवं ऑक्सीजन के मध्य अभिक्रिया के फलस्वरूप संक्रमण धातुओं के ऑक्साइड प्राप्त होते हैं। स्कैंडियम के अतिरिक्त सभी धातुएं MO प्रकार के आयनिक ऑक्साइड बनाती हैं। इन ऑक्साइडों में धातुओं की उच्चतम ऑक्सीकरण संख्या इनकी वर्ग संख्या के (समान होती है। जैसा कि $Sc_2O_3$ से $Mn_2O_7$ यौगिकों तक देखने को मिलता है। वर्ग 7 के पश्चात् आयरन का $Fe_2O_3$ से ऊपर कोई उच्च ऑक्साइड ज्ञात नहीं है। ऑक्साइड के अतिरिक्त ऑक्सो-धनायन (oxocations) $V^V$ को $VO_2^+$ में, $V^{IV}$ को $VO^{2+}$ में तथा $TiO^{2+}$ को $Ti^{IV}$ स्थायित्व देते हैं।

### 8.4.1 धातुओं के ऑक्साइड एवं ऑक्सो-ऋणायन

धातुओं की ऑक्सीकरण संख्या में वृद्धि के साथ ऑक्साइडों के आयनिक गुण में कमी आती है। मैंगनीज का ऑक्साइड, $Mn_2O_7$ सहसंयोजी तथा हरा तैलीय पदार्थ होता है। यहाँ तक कि $CrO_3$ तथा $V_2O_5$ के गलनांक भी निम्न होते हैं। इन उच्च ऑक्साइडों में अम्लीय स्वभाव की प्रमुखता होती है।

इस प्रकार $Mn_2O_7$ से $HMnO_4$ प्राप्त होता है। $H_2CrO_4$ तथा $H_2Cr_2O_7$ दोनों ही $CrO_3$ से प्राप्त होते हैं। $V_2O_5$ उभयधर्मी होने पर भी मुख्यत: अम्लीय है और $VO_4^{3-}$ तथा $VO_2^+$ के लवण देता है। वैनेडियम के ऑक्साइडों में क्षारिकीय $V_2O_3$ से, अल्प क्षारिकीय $V_2O_4$ और उभयधर्मी $V_2O_5$ तक क्रमिक परिवर्तन देखने को मिलता है। $V_2O_4$, अम्ल में विलेय होकर $VO^{2+}$ लवण बनाता है। इसी प्रकार $V_2O_5$, अम्ल तथा क्षारों से अभिक्रिया कर क्रमश: $VO_4^+$ तथा $VO_4^{3-}$ देता है। पूर्णरूप से अभिलक्षणित CrO क्षारकीय है परंतु $Cr_2O_3$ उभयधर्मी है।





© NCERT not to be republished

**पोटैशियम डाइक्रोमेट, $K_2Cr_2O_7$**

पोटैशियम डाइक्रोमेट चर्म उद्योग के लिए एक महत्त्वपूर्ण रसायन है। इसका उपयोग कई ऐज़ो (azo) यौगिकों को बनाने में ऑक्सीकारक के रूप में किया जाता है। डाइक्रोमेट को सामान्यत: क्रोमेट से बनाया जाता है। क्रोमाइट अयस्क ($FeCr_2O_4$) को जब वायु की उपस्थिति में सोडियम या पोटैशियम कार्बोनेट के साथ संगलित किया जाता है तो क्रोमेट प्राप्त होता है। क्रोमाइट की सोडियम कार्बोनेट के साथ अभिक्रिया नीचे दी गई हैं—

$$4\,FeCr_2O_4 + 8\,Na_2CO_3 + 7\,O_2 \rightarrow 8\,Na_2CrO_4 + 2\,Fe_2O_3 + 8\,CO_2$$

सोडियम क्रोमेट के पीले विलयन को छानकर उसे सल्फ्यूरिक अम्ल द्वारा अम्लीय बना लिया जाता है जिसमें से नारंगी सोडियम डाइक्रोमेट, $Na_2Cr_2O_7.2H_2O$ को क्रिस्टलित कर लिया जाता है।

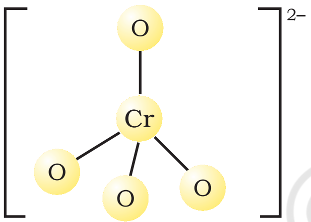
$$2Na_2CrO_4 + 2\,H^+ \rightarrow Na_2Cr_2O_7 + 2\,Na^+ + H_2O$$

सोडियम डाइक्रोमेट की विलेयता, पोटैशियम डाइक्रोमेट से अधिक होती है। इसलिए सोडियम डाइक्रोमेट के विलयन में पोटैशियम क्लोराइड डालकर पोटैशियम डाइक्रोमेट प्राप्त कर लिया जाता है।

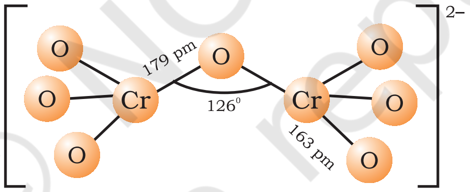
$$Na_2Cr_2O_7 + 2\,KCl \rightarrow K_2Cr_2O_7 + 2\,NaCl$$

पोटैशियम डाइक्रोमेट के नारंगी रंग के क्रिस्टल, क्रिस्टलीकृत हो जाते हैं। जलीय विलयन में क्रोमेट तथा डाइक्रोमेट का अंतरारूपांतरण होता है जो विलयन के pH पर निर्भर करता है। क्रोमेट तथा डाइक्रोमेट में क्रोमियम की ऑक्सीकरण संख्या समान है।

$$2\,CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 2\,OH^- \rightarrow 2\,CrO_4^{2-} + H_2O$$



क्रोमेट आयन



डाइक्रोमेट आयन

क्रोमेट आयन $CrO_4^{2-}$ तथा डाइक्रोमेट आयन $Cr_2O_7^{2-}$ की संरचनाएं नीचे दी गई हैं। क्रोमेट आयन चतुष्फलकीय होता है जबकि डाइक्रोमेट आयन में दो चतुष्फलकों के शीर्ष आपस में साझेदारी किए रहते हैं, जिसमें Cr–O–Cr आबंध कोण का मान 126° होता है।

सोडियम तथा पोटैशियम डाइक्रोमेट प्रबल ऑक्सीकरण कर्मक का कार्य करते हैं। सोडियम लवण की जल में विलेयता अधिक होती है तथा यह कार्बनिक रसायन में ऑक्सीकरण कर्मक के रूप में अत्यधिक प्रयुक्त किया जाता है। पोटैशियम डाइक्रोमेट का उपयोग आयतनमितीय विश्लेषण में प्राथमिक मानक के रूप में किया जाता है। अम्लीय माध्यम में डाइक्रोमेट आयन की ऑक्सीकरण क्रिया निम्न प्रकार से प्रदर्शित की जा सकती हैं –

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O\ (E^\ominus = 1.33V)$$

इस प्रकार अम्लीय पोटैशियम डाइक्रोमेट, आयोडाइड का ऑक्सीकरण आयोडीन में, सल्फाइड का सल्फर में, टिन (II) का टिन (IV) में तथा आयरन (II) लवण का आयरन (III) लवण में करेगा। अर्ध अभिक्रियाएं निम्न हैं –

$$6\,I^- \rightarrow 3I_2 + 6\,e^-$$
$$3H_2S \rightarrow 6H^+ + 3S + 6\,e^-$$
$$3\,Sn^{2+} \rightarrow 3Sn^{4+} + 6\,e^-$$
$$6\,Fe^{2+} \rightarrow 6Fe^{3+} + 6\,e^-$$

संपूर्ण आयनिक अभिक्रिया को पोटैशियम डाइक्रोमेट की ऑक्सीकरण अर्ध अभिक्रिया तथा अपचायकों की अपचयन अर्ध अभिक्रिया को जोड़कर प्राप्त किया जा सकता है।

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,Fe^{2+} \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 6\,Fe^{3+} + 7\,H_2O$$

**पोटैशियम परमैंगनेट $KMnO_4$**

पोटैशियम परमैंगनेट को प्राप्त करने के लिए $MnO_2$ को क्षारीय धातु हाइड्रॉक्साइड तथा $KNO_3$ जैसे ऑक्सीकारक के साथ संगलित किया जाता है। इससे गाढ़े हरे रंग का उत्पाद $K_2MnO_4$ प्राप्त होता है जो उदासीन या अम्लीय माध्यम में असमानुपातित होकर पोटैशियम परमैंगनेट देता है।

$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 \rightarrow 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$
$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + MnO_2 + 2H_2O$$

औद्योगिक स्तर पर इसका उत्पादन $MnO_2$ के क्षारीय ऑक्सीकरणी संगलन के पश्चात्, मैंगनेट (VI) के वैद्युतअपघटनी ऑक्सीकरण द्वारा किया जाता है।

$$MnO_2 \xrightarrow[\text{वायु या } KNO_3 \text{ के साथ ऑक्सीकरण}]{KOH \text{ के साथ संगलन}} \underset{\text{मैंगनेट आयन}}{MnO_4^{2-}}$$

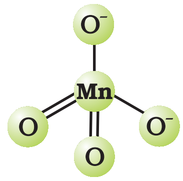
$$\underset{\text{मैंगनेट आयन}}{MnO_4^{2-}} \xrightarrow{\text{क्षारीय विलयन में वैद्युत-अपघटनी ऑक्सीकरण}} \underset{\text{परमैंगनेट आयन}}{MnO_4^-}$$

प्रयोगशाला में मैंगनीज (II) आयन के लवण परऑक्सोडाइसल्फेट द्वारा ऑक्सीकृत होकर परमैंगनेट बनाते हैं।

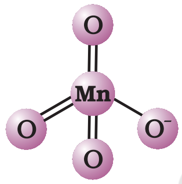
$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$$

पोटैशियम परमैंगनेट गहरे बैंगनी (लगभग काला) रंग के क्रिस्टल बनाता है जो $KClO_4$ के साथ समसंरचनात्मकता दर्शाते हैं। यह लवण जल में बहुत विलेय नहीं है, (293 K ताप पर 6.4 ग्राम/100 ग्राम जल में)। परंतु 513K तक गरम करने पर अपघटित हो जाता है।

$$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$



चतुष्फलकीय
मैंगनेट आयन (हरा)



चतुष्फलकीय
मैंगनेट आयन (नीललोहित)

इसके दो भौतिक गुण अधिक रोचक हैं — इसका अत्यधिक गहरा रंग तथा प्रतिचुम्बकीय होने के साथ-साथ इसका तापक्रम पर आश्रित दुर्बल अनुचुंबकत्व। इन्हें अणु कक्षक सिद्धांत द्वारा समझाया जा सकता है, जो कि इस पुस्तक की सीमा से बाहर है।

मैंगनेट तथा परमैंगनेट आयन चतुष्फलकीय होते हैं। ऑक्सीजन के $p$ कक्षकों व मैंगनीज के $d$ कक्षकों के अतिव्यापन से इनमें $\pi$ आबंधन पाया जाता है। हरा मैंगनेट आयन एक अयुगलित इलेक्ट्रॉन के कारण अनुचुंबकीय होता है परंतु परमैंगनेट आयन अयुगलित इलेक्ट्रॉन न होने के कारण प्रतिचुंबकीय होता है।

अम्लीय परमैंगनेट विलयन ऑक्सैलेट को कार्बनडाइऑक्साइड में, आयरन (II) लवण को आयरन (III) लवण में, नाइट्राइट को नाइट्रेट में तथा आयोडाइड को मुक्त आयोडीन में ऑक्सीकृत कर देता है। अपचायकों की अर्ध अभिक्रियाएं इस प्रकार हैं —

$$5 \begin{array}{l} COO^- \\ | \\ COO^- \end{array} \longrightarrow 10CO_2 + 10e^-$$
$$5\,Fe^{2+} \rightarrow 5\,Fe^{3+} + 5e^-$$
$$5NO_2^- + 5H_2O \rightarrow 5NO_3^- + 10H^+ + 10e^-$$
$$10I^- \rightarrow 5I_2 + 10e^-$$

© NCERT not to be republished

$KMnO_4$ की अर्ध-अभिक्रिया एवं अपचायकों की अर्ध-अभिक्रियाओं को जोड़कर संपूर्ण अभिक्रिया को लिखा जा सकता है तथा आवश्यकतानुसार समीकरण को संतुलित कर लिया जाता है।

यदि हम परमैंगनेट के मैंगनेट, मैंगनीज डाइऑक्साइड तथा मैंगनीज (II) लवणों में अपचयन की अर्ध-अभिक्रियाओं को निम्न रूप से प्रदर्शित करें,

$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$ ($E^\ominus = + 0.56$ V)

$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$ ($E^\ominus = + 1.69$ V)

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ ($E^\ominus = + 1.52$ V)

तो हम भली प्रकार देख सकते हैं कि विलयन में हाइड्रोजन आयन की सांद्रता अभिक्रियाओं को प्रभावित करने में महत्वपूर्ण भूमिका निभाती है। यद्यपि कई अभिक्रियाओं को रेडॉक्स-विभव की सहायता से समझाया जा सकता है लेकिन अभिक्रिया की गतिकी भी एक महत्त्वपूर्ण कारक है। परमैंगनेट आयन द्वारा $[H^+]=1$ पर जल को ऑक्सीकृत किया जाना चाहिए। परंतु प्रायोगिक रूप से अभिक्रिया धीमी होती है जब तक कि मैंगनीज (II) आयन उपस्थित न हो अथवा तापक्रम बढ़ाया न जाए।

$KMnO_4$ की कुछ महत्वपूर्ण ऑक्सीकरण अभिक्रियाएं निम्नलिखित हैं—

1. अम्लीय विलयन में –

   (क) पोटैशियम आयोडाइड से आयोडीन मुक्त होती है—

   $10I^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5I_2$

   (ख) $Fe^{2+}$ आयन (हरा) का, $Fe^{3+}$ (पीला) में परिवर्तन –

   $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O + 5Fe^{3+}$

   (ग) 333K पर ऑक्सैलेट आयन अथवा ऑक्सैलिक अम्ल का ऑक्सीकरण होता है—

   $5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2$

   (घ) हाइड्रोजन सल्फाइड का सल्फर में ऑक्सीकरण, जिसमें सल्फर अवक्षेपित हो जाता है—

   $H_2S \rightarrow 2H^+ + S^{2-}$

   $5S^{2-} + 2MnO^-_4 + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5S$

   (च) सल्फ्यूरस अम्ल अथवा सल्फाइट का सल्फेट अथवा सल्फ्यूरिक अम्ल में ऑक्सीकरण—

   $5SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 3H_2O + 5SO_4^{2-}$

   (छ) नाइट्राइट का नाइट्रेट में ऑक्सीकरण—

   $5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$

2. उदासीन अथवा दुर्बल क्षारीय माध्यम में—

   (क) ध्यान देने योग्य अभिक्रिया है, आयोडाइड का आयोडेट में परिवर्तन—

   $2MnO_4^- + H_2O + I^- \rightarrow 2MnO_2 + 2OH^- + IO_3^-$

   (ख) थायोसल्फेट का सल्फेट में लगभग मात्रात्मक रूप से आक्सीकरण—

   $8MnO_4^- + 3S_2O_3^{2-} + H_2O \rightarrow 8MnO_2 + 6SO_4^{2-} + 2OH^-$

   (ग) मैंगनीज लवण का $MnO_2$ में ऑक्सीकरण; ज़िंक सल्फेट अथवा ज़िंक ऑक्साइड की उपस्थिति अभिक्रिया को उत्प्रेरित करती है—

   $2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4H^+$

**नोट–** हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उपस्थिति में परमैंगनेट का अनुमापन असंतोषजनक है; क्योंकि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल क्लोरीन में ऑक्सीकृत हो जाता है।

## उपयोग

विश्लेषणात्मक रसायन में उपयोग के अलावा पोटैशियम परमैंगनेट का उपयोग संश्लेषण कार्बनिक रसायन में ऑक्सीकारक के रूप में किया जाता है। इसका उपयोग एक विरंजीकारक के रूप में किया जाता है। ऊनी, सूती, सिल्क वस्त्रों तथा तेलों के विरंजीकरण में इसका उपयोग भी इसकी ऑक्सीकरण क्षमता पर निर्भर करता है।

### आंतर संक्रमण तत्व (*f*-ब्लॉक)

*f*-ब्लॉक की दो श्रेणियाँ हैं, लैन्थेनॉयड (लैन्थेनम के बाद के चौदह तत्व) तथा ऐक्टिनॉयड (ऐक्टिनियम के बाद के चौदह तत्व)। चूँकि लैन्थेनम तथा लैन्थेनॉयड में सन्निकटता पाई जाती है अत: लैन्थेनॉयडों की चर्चा में लैन्थेनम भी सम्मिलित रहता है। इन तत्वों के लिए सामान्य संकेत Ln प्रयुक्त होता है। इसी प्रकार से ऐक्टिनॉयड तत्वों की चर्चा में ऐक्टिनियम भी इस श्रेणी के चौदह तत्वों के साथ सम्मिलित रहता है। संक्रमण श्रेणी की तुलना में लैन्थेनॉयड आपस में अधिक सन्निकट समानताएं प्रदर्शित करते हैं। इन तत्वों में केवल एक स्थायी ऑक्सीकरण अवस्था होती है तथा इनका रसायन इन समान गुणों वाले तत्वों के आकार तथा नाभिकीय आवेश में हुए अल्प परिवर्तन के श्रेणी में प्रभाव की समीक्षा करने का उत्तम अवसर प्रदान करता है। दूसरी ओर, एक्टिनॉयड श्रेणी का रसायन अत्यधिक जटिल है। जटिलता का एक कारण इन तत्वों की ऑक्सीकरण अवस्थाओं का विस्तृत परास तथा दूसरा कारण इन तत्वों का रेडियोधर्मीगुण है, जो इन तत्वों के अध्ययन में विशेष कठिनाइयाँ उत्पन्न करता है। यहाँ *f*-ब्लॉक की दोनों श्रेणियों का अध्ययन पृथक रूप से किया जाएगा।

## 8.5 लैन्थेनॉयड

लैन्थेनम तथा लैन्थेनॉयड (जिनके लिए सामान्य संकेत Ln का उपयोग किया गया है) के नाम, संकेत, परमाण्विक एवं कुछ आयनिक अवस्थाओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, परमाणु एवं आयनी त्रिज्याओं के मान सारणी 8.9 में दिए गए हैं।

**सारणी 8.9– लैन्थेनम एवं लैन्थेनॉयडों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास एवं त्रिज्याएं**

| परमाणु क्रमांक | नाम | संकेत | इलेक्ट्रॉनिक विन्यास* | | | | त्रिज्याएँ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Ln | $Ln^{2+}$ | $Ln^{3+}$ | $Ln^{4+}$ | Ln | $Ln^{3+}$ |
| 57 | लैन्थेनम | La | $5d^1 6s^2$ | $5d^1$ | $4f^0$ | | 187 | 106 |
| 58 | सीरियम | Ce | $4f^1 5d^1 6s^2$ | $4f^2$ | $4f^1$ | $4f^0$ | 183 | 103 |
| 59 | प्रैजियोडिमियम | Pr | $4f^3 6s^2$ | $4f^3$ | $4f^2$ | $4f^1$ | 182 | 101 |
| 60 | नियोडिमियम | Nd | $4f^4 6s^2$ | $4f^4$ | $4f^3$ | $4f^2$ | 181 | 99 |
| 61 | प्रोमिथियम | Pm | $4f^5 6s^2$ | $4f^5$ | $4f^4$ | | 181 | 98 |
| 62 | सैमेरियम | Sm | $4f^6 6s^2$ | $4f^6$ | $4f^5$ | | 180 | 96 |
| 63 | यूरोपियम | Eu | $4f^7 6s^2$ | $4f^7$ | $4f^6$ | | 199 | 95 |
| 64 | गैडोलिनियम | Gd | $4f^7 5d^1 6s^2$ | $4f^7 5d^1$ | $4f^7$ | | 180 | 94 |
| 65 | टर्बियम | Tb | $4f^9 6s^2$ | $4f^9$ | $4f^8$ | $4f^7$ | 178 | 92 |
| 66 | डिसप्रोसियम | Dy | $4f^{10} 6s^2$ | $4f^{10}$ | $4f^9$ | $4f^8$ | 177 | 91 |
| 67 | होल्मियम | Ho | $4f^{11} 6s^2$ | $4f^{11}$ | $4f^{10}$ | | 176 | 89 |
| 68 | अर्बियम | Er | $4f^{12} 6s^2$ | $4f^{12}$ | $4f^{11}$ | | 175 | 88 |
| 69 | थूलियम | Tm | $4f^{13} 6s^2$ | $4f^{13}$ | $4f^{12}$ | | 174 | 87 |
| 70 | इटर्बियम | Yb | $4f^{14} 6s^2$ | $4f^{14}$ | $4f^{13}$ | | 173 | 86 |
| 71 | ल्यूटीशियम | Lu | $4f^{14} 5d^1 6s^2$ | $4f^{14} 5d^1$ | $4f^{14}$ | – | – | – |

* *केवल [Xe] क्रोड के बाह्य इलेक्ट्रॉन दर्शाए गए हैं।*



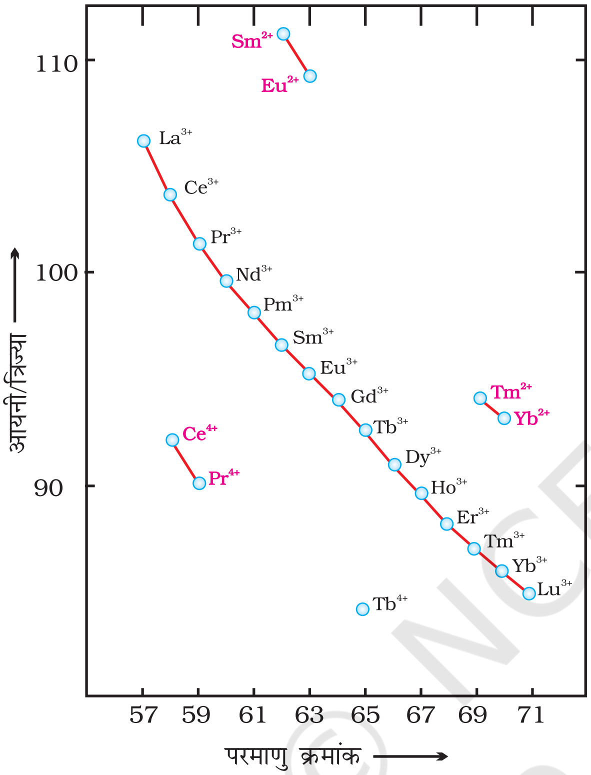
© NCERT not to be republished

### 8.5.1 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

यह देखा जा सकता है कि इन सभी परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में $6s^2$ एक समान है, परंतु $4f$ स्तर पर परिवर्तनशील निवेशन है (सारणी 8.9)। यद्यपि इन सभी तत्वों के त्रिधनात्मक इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (लैन्थेनॉयडों की अति स्थायी ऑक्सीकरण अवस्था) का स्वरूप $4f^n$ है (बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ n=1 से 14 तक)।

### 8.5.2 परमाणु एवं आयनिक आकार

लैन्थेनम से ल्युटीशियम तक के तत्वों की परमाणु एवं आयनिक त्रिज्याओं में समग्र ह्रास (**लैन्थेनॉयड आकुंचन**) लैन्थेनॉयड तत्वों के रसायन का एक विशिष्ट लक्षण है। इसका तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों के रसायन पर दूरगामी प्रभाव होता है। परमाणु त्रिज्याओं के मानों (धातुओं की संरचनाओं से व्युत्पन्न) में पाई गई कमी नियमित नहीं है जैसा कि $M^{3+}$ आयनों में नियमित रूप से देखने को मिलता है, (चित्र 8.6)। यह आकुंचन ठीक वैसा ही है जैसाकि सामान्य संक्रमण श्रेणियों में पाया गया है तथा कारण भी समान है, अर्थात् एक ही उपकोश में एक इलेक्ट्रॉन का दूसरे इलेक्ट्रॉन द्वारा अपूर्ण परिरक्षण प्रभाव (imperfact shielding effect)। फिर भी श्रेणी में नाभिकीय आवेश बढ़ने के साथ एक *d*-इलेक्ट्रॉन पर दूसरे *d*-इलेक्ट्रॉन के परिरक्षण प्रभाव की तुलना में, एक $4f$ इलेक्ट्रॉन का दूसरे $4f$ इलेक्ट्रॉन पर परिरक्षण प्रभाव कम होता है तथा श्रेणी में बढ़ते हुए नाभिकीय आवेश के कारण बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ परमाणु के आकार में एक नियमित ह्रास पाया जाता है।




*चित्र 8.6— लैन्थेनॉयडों की आयनिक त्रिज्याओं में प्रवृत्तियाँ*

लैन्थेनॉयड श्रेणी के आकुंचन का संचयीप्रभाव, *लैन्थेनॉयड आकुंचन* कहलाता है, जिसके कारण तृतीय संक्रमण श्रेणी की त्रिज्याओं के मान दूसरी संक्रमण श्रेणी के संगत तत्वों की त्रिज्याओं के मानों के लगभग समान हो जाते हैं। Zr (160 pm) तथा Hf (159 pm) की त्रिज्याओं का लगभग बराबर मान लैन्थेनॉयड आकुंचन का परिणाम है। यह इन धातुओं के प्रकृति में साथ पाए जाने तथा इनके पृथक्करण में उत्पन्न कठिनाई के लिए उत्तरदायी है।

### 8.5.3 ऑक्सीकरण अवस्थाएं

लैन्थेनॉयड में, La(II) तथा Ln(III) यौगिक प्रमुख हैं, फिर भी प्राय: +2 तथा +4 आयन विलयन में अथवा ठोस यौगिकों में उपस्थित रहते हैं। यह अनियमितता (जैसी कि आयनन एन्थैल्पी में) रिक्त, अर्धभरित तथा पूर्णभरित *f*-कक्षकों के अतिरिक्त स्थायित्व के कारण पाई जाती है। अत: $Ce^{IV}$ का उत्कृष्ट गैस अभिविन्यास इसके बनने में सहायक होता है। परंतु यह एक प्रबल ऑक्सीकारक है। अत: यह पुन: सामान्य +3 अवस्था में आ जाता है। $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ के $E^{\ominus}$ का मान +1.74 V है, जो यह दर्शाता है कि यह जल को ऑक्सीकृत कर सकता है। तथापि, इस अभिक्रिया की दर अधिक धीमी है और इसीलिए Ce(IV) एक अच्छा विश्लेषणात्मक अभिकर्मक है। Pr, Nd, Tb तथा Dy भी +4 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं, परंतु केवल $MO_2$ ऑक्साइडों में। $Eu^{2+}$, *s* इलेक्ट्रॉनों के परित्याग द्वारा बनता है तथा $f^7$ विन्यास इस आयन के बनने का कारण होता है। $Eu^{2+}$ एक प्रबल अपचायक है जो सामान्य +3 अवस्था में परिवर्तित हो जाता है। इसी प्रकार से $Yb^{2+}$, जिसका विन्यास





© NCERT not to be republished

$f^{14}$ है, एक अपचायक का कार्य करता है। $Tb^{IV}$ के $f$-कक्षक अर्धभरित है तथा यह ऑक्सीकारक का कार्य करता है। सैमेरियम का व्यवहार यूरोपियम से अत्यधिक मिलता–जुलता है, जो +2 तथा +3 दोनों आक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित करता है।

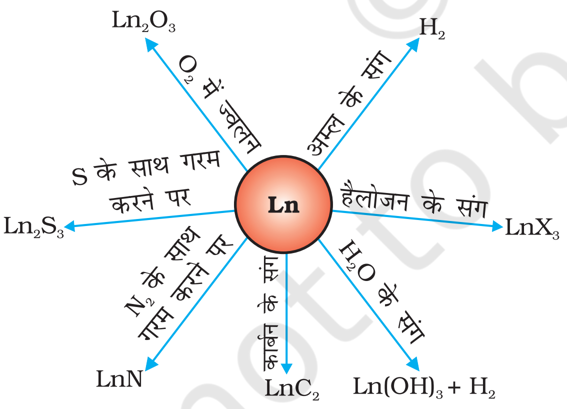
### 8.5.4 सामान्य अभिलक्षण

सभी लैन्थेनॉयड चाँदी की तरह श्वेत तथा नरम धातुएं हैं और वायु में तुरंत बदरंग हो जाती हैं। परमाणु क्रमांक में वृद्धि के साथ कठोरता में वृद्धि होती है। सैमेरियम स्टील की तरह कठोर होता है। इनके गलनांक 1000 से 1200 K के मध्य होते हैं परंतु सैमेरियम 1623 K पर पिघलता है। इनकी विशिष्ट धातु संरचनाएं होती हैं तथा ये ऊष्मा एवं विद्युत् के अच्छे चालक होते हैं। केवल Eu तथा Yb और कभी–कभी Sm तथा Tm को छोड़कर घनत्व तथा अन्य गुणों में निर्बाध परिवर्तन होता है।

अनेक त्रिसंयोजी लैन्थेनॉयड आयन ठोस अवस्था तथा विलयन में रंगीन होते हैं। इन आयनों का रंग $f$ इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण होता है। $La^{3+}$ तथा $Lu^{3+}$ आयनों में से कोई भी रंगीन नहीं हैं परंतु शेष लैन्थेनॉयड आयन रंगीन होते हैं। फिर भी, संभवतः $f$ स्तर पर ही उत्तेजना के फलस्वरूप अवशोषण बैंड संकीर्ण होते हैं। $f^{0}$($La^{3+}$ तथा $Ce^{4+}$) एवं $f^{14}$ ($Yb^{2+}$ तथा $Lu^{3+}$) के अतिरिक्त अन्य सभी लैन्थेनॉयड आयन अनुचुंबकीय होते हैं।

लैन्थेनॉयडों की प्रथम आयनन एन्थैल्पियों का मान 600 kJ $mol^{-1}$ के आसपास होता है। द्वितीय आयन एन्थैल्पी का मान लगभग 1200 kJ $mol^{-1}$ है, जो कैल्सियम के समतुल्य है। तृतीय आयनन एन्थैल्पी के मानों में विचरण के विस्तृत विवेचन से यह निष्कर्ष निकलता है कि विनिमय एन्थैल्पी का महत्व (जैसा कि प्रथम संक्रमण श्रेणी के $3d$ कक्षकों में) रिक्त, अर्धभरित तथा पूर्णभरित $f$ स्तर को कुछ सीमा तक स्थायित्व प्रदान करने में प्रतीत होता है। यह लैन्थेनम, गैडोलिनियम तथा ल्यूटीशियम की तृतीय आयनन एन्थैल्पी के असाधारण निम्न मानों से स्पष्ट है।

सामान्य रूप से श्रेणी के आरंभ वाले सदस्य अपने रासायनिक व्यवहार में कैल्सियम की तरह बहुत क्रियाशील होते हैं, परंतु बढ़ते परमाणु क्रमांक के साथ यह ऐलुमिनियम की तरह व्यवहार करते हैं।




*चित्र 8.7— लैन्थेनॉयडों की रासायनिक अभिक्रियाएं*

अर्ध अभिक्रिया $Ln^{3+}(aq) + 3e^{-} \rightarrow Ln(s)$ के लिए $E^{\ominus}$ का मान –2.2 से –2.4 V के परास में है। Eu के लिए $E^{\ominus}$ का मान –2.0 V है। निस्संदेह मान में थोड़ा सा परिवर्तन है, हाइड्रोजन गैस के वातावरण में मंद गति से गर्म करने पर धातुएं हाइड्रोजन से संयोग कर लेती हैं। धातुओं को कार्बन के साथ गर्म करने पर कार्बाइड–$Ln_3C$, $Ln_2C_3$ तथा $LnC_2$ बनते हैं। यह तनु अम्लों से हाइड्रोजन गैस मुक्त करती हैं तथा हैलोजन के वातावरण में जलने पर हैलाइड बनाती हैं। ये ऑक्साइड $M_2O_3$ तथा हाइड्रॉक्साइड $M(OH)_3$ बनाती हैं। हाइड्रॉक्साइड निश्चित यौगिक हैं न कि केवल हाइड्रेटेड ऑक्साइड। ये क्षारीय मृदा धातुओं के ऑक्साइड तथा हाइड्रॉक्साइड की भाँति क्षारकीय होते हैं। इनकी सामान्य अभिक्रियाएं चित्र 8.7 में प्रदर्शित की गई हैं।

लैन्थेनॉयडो का सर्वोत्तम उपयोग प्लेट तथा पाइप बनाने के लिए मिश्रातु इस्पात के उत्पादन में है। एक सुप्रसिद्ध मिश्रातु **मिश धातु**

© NCERT not to be republished

(misch metal) है जो एक लैन्थेनॉयड धातु (~95%) आयरन (~5%) तथा लेशमात्र S, C, Ca, व Al से बनी होती है। मिश धातु की अत्यधिक मात्रा, मैग्नीशियम आधारित मिश्रातु में प्रयुक्त होती है जो बंदूक की गोली, कवच या खोल तथा हल्के फ्लिंट के उत्पादन के लिए उपयोग में लाया जाता है। लैन्थेनॉयडों के मिश्रित ऑक्साइडों का उपयोग पेट्रोलियम भंजन में उत्प्रेरक की तरह किया जाता है। लैन्थेनॉयडों के कुछ ऑक्साइडों का उपयोग **स्फुरदीपी ( फ़ॉस्फ़र )** के रूप में टेलीविज़न पर्दे में तथा इसी प्रकार की प्रतिदीप्त सतहों में किया जाता है।

## 8.6 ऐक्टिनॉयड

ऐक्टिनॉयडों में Th से Lr तक चौदह तत्व हैं। इन तत्वों के नाम, संकेत तथा कुछ गुण सारणी 8.10 में दिए गए हैं। ऐक्टिनॉयड रेडियोसक्रिय तत्व हैं तथा प्रारंभिक सदस्यों की अर्धायु अपेक्षाकृत अधिक होती है। परंतु बाद वाले सदस्यों की अर्धायु का परास एक दिन से 3 मिनट तक है। लॉरेन्शियम (Z=103) की अर्धायु 3 मिनट है। बाद वाले सदस्य केवल नैनोग्राम मात्राओं में ही बनाए जा सकते हैं। इन तथ्यों के कारण इनके अध्ययन में अधिक कठिनाइयाँ आती हैं।

**सारणी 8.10– ऐक्टिनियम तथा ऐक्टिनॉयडों के कुछ गुण**

| परमाणु क्रमांक | नाम | संकेत | इलेक्ट्रॉनिक विन्यास* | | | त्रिज्याएं/pm | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | M | $M^{3+}$ | $M^{4+}$ | $M^{3+}$ | $M^{4+}$ |
| 89 | ऐक्टिनियम | Ac | $6d^1 7s^2$ | $5f^0$ | | 111 | |
| 90 | थोरियम | Th | $6d^2 7s^2$ | $5f^1$ | $5f^0$ | | 99 |
| 91 | प्रोटैक्टिनियम | Pa | $5f^2 6d^1 7s^2$ | $5f^2$ | $5f^1$ | | 96 |
| 92 | यूरेनियम | U | $5f^3 6d^1 7s^2$ | $5f^3$ | $5f^2$ | 103 | 93 |
| 93 | नेप्टूनियम | Np | $5f^4 6d^1 7s^2$ | $5f^4$ | $5f^3$ | 101 | 92 |
| 94 | प्लूटोनियम | Pu | $5f^6 7s^2$ | $5f^5$ | $5f^4$ | 100 | 90 |
| 95 | ऐमेरिशियम | Am | $5f^7 7s^2$ | $5f^6$ | $5f^5$ | 99 | 89 |
| 96 | क्यूरियम | Cm | $5f^7 6d^1 7s^2$ | $5f^7$ | $5f^6$ | 99 | 88 |
| 97 | बर्केलियम | Bk | $5f^9 7s^2$ | $5f^8$ | $5f^7$ | 98 | 87 |
| 98 | कैलिफोर्नियम | Cf | $5f^{10} 7s^2$ | $5f^9$ | $5f^8$ | 98 | 86 |
| 99 | आइन्सटाइनियम | Es | $5f^{11} 7s^2$ | $5f^{10}$ | $5f^9$ | – | – |
| 100 | फर्मियम | Fm | $5f^{12} 7s^2$ | $5f^{11}$ | $5f^{10}$ | – | – |
| 101 | मेन्डेलीवियम | Md | $5f^{13} 7s^2$ | $5f^{12}$ | $5f^{11}$ | – | – |
| 102 | नोबेलियम | No | $5f^{14} 7s^2$ | $5f^{13}$ | $5f^{12}$ | – | – |
| 103 | लॉरेन्शियम | Lr | $5f^{14} 6d^1 7s^2$ | $5f^{14}$ | $5f^{13}$ | – | – |

* केवल [Rn] क्रोड के बाह्य इलेक्ट्रॉन दर्शाए गए हैं।

### 8.6.1 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

समझा जाता है कि सभी ऐक्टिनॉयडों में $7s^2$ विन्यास होता है तथा $5f$ एवं $6d$ उपकोशों में परिवर्तनशील निवेश होता है। चौदह इलेक्ट्रॉनों का निवेश $5f$ उपकोश में होता है। थोरियम (Th, Z=90) तक तो नहीं परंतु Pa एवं इसके आगे वाले तत्वों में नियमित रूप से निवेश होते हुए परमाणु संख्या 103 तक पहुँचने पर $5f$ कक्षक पूर्ण रूप से भर जाता है। लैन्थेनॉयडों के समान ऐक्टिनॉयडों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों में अनियमितताएं, $5f$ उपकोश में उपस्थित





© NCERT not to be republished

$f^0$, $f^7$ तथा $f^{14}$ विन्यासों के स्थायित्व से सबंधित हैं। इस प्रकार Am तथा Cm का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास क्रमशः [Rn] $5f^7 7s^2$ तथा [Rn] $5f^7 6d^1 7s^2$ है। यद्यपि, $5f$ कक्षकों तथा $4f$ कक्षकों में, उनके तरंग फलन के कोणीय भाग के संदर्भ में समानता पाई जाती है परंतु ये इतने धँसे हुए नहीं होते हैं जितने कि $4f$ कक्षक। अतः $5f$ कक्षक अधिक मात्रा में आबंधन में भाग ले सकते हैं।

### 8.6.2 आयनिक आकार

आयनिक आकार के संदर्भ में ऐक्टिनॉयडों की सामान्य प्रवृत्ति भी लैन्थेनॉयडों की ही तरह है। श्रेणी में परमाणु अथवा $M^{3+}$ आयनों के आकार में धीरे-धीरे क्रमिक ह्रास होता है। इसे *ऐक्टिनॉयड आकुंचन* (लैन्थेनॉयड आकुंचन की तरह) के रूप में संदर्भित किया जा सकता है। यद्यपि यह आकुंचन इस श्रेणी में एक तत्व से दूसरे तत्व में उत्तरोत्तर बढ़ता जाता है जो $5f$ इलेक्ट्रॉनों द्वारा दुर्बल परिरक्षण (shielding) के कारण है।

### 8.6.3 ऑक्सीकरण अवस्थाएँ

ऐक्टिनॉयड श्रेणी में ऑक्सीकरण अवस्थाओं का परास अधिक है। आंशिक रूप से इसका कारण $5f$, $6d$ तथा $7s$ स्तरों की समतुल्य ऊर्जा है। ऐक्टिनॉयड की ज्ञात ऑक्सीकरण अवस्थाएं सारणी 8.11 में दर्शायी गई हैं।

**सारणी 8.11– ऐक्टिनियम तथा ऐक्टिनॉइडों की ऑक्सीकरण अवस्थाएँ**

| Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | | | | | | |
| | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | | | | | | | | |
| | | | 6 | 6 | 6 | 6 | | | | | | | | |
| | | | | 7 | 7 | | | | | | | | | |

ऐक्टिनॉयड सामान्यतः +3 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं। श्रेणी के प्रारंभिक अर्ध-भाग वाले तत्व सामान्यतः उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित करते हैं। उदाहरणार्थ, उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था Th में +4 है Pa, U तथा Np में क्रमशः +5, +6 तथा +7 तक पहुँच जाती है। परंतु बाद के तत्वों में ऑक्सीकरण अवस्थाएं घटती हैं (सारणी 8.11)। ऐक्टिनॉयडों व लैन्थेनॉयडों में यह समानता है कि यह +4 ऑक्सीकरण अवस्था की अपेक्षा +3 ऑक्सीकरण अवस्था में अधिक यौगिक बनाते हैं। तथापि, +3 तथा +4 आयनों की जल अपघटित होने की प्रवृत्ति होती है। प्रारंभ एवं बाद वाले ऐक्टिनॉयडों की ऑक्सीकरण अवस्थाओं के वितरण में इतनी अधिक अनियमितता तथा विभिन्नता पाई जाती है; कि ऑक्सीकरण अवस्थाओं के संदर्भ में इन तत्वों के रसायन की समीक्षा करना संतोषजनक नहीं है।

### 8.6.4 सामान्य अभिलक्षण तथा लैन्थेनॉयडों से तुलना

सभी ऐक्टिनॉयड धातुएं देखने में चाँदी की तरह लगती हैं परंतु विभिन्न प्रकार की संरचनाएं दर्शाती हैं। संरचनाओं में भिन्नता का कारण धात्विक त्रिज्याओं में अनियमितताएं हैं, जो लैन्थेनॉयडों से कहीं अधिक हैं।

ऐक्टिनॉयड अत्यधिक अभिक्रियाशील धातुएँ हैं, विशेषकर जब वे सूक्ष्म विभाजित हों। इन पर उबलते हुए जल की क्रिया से ऑक्साइड तथा हाइड्राइड का मिश्रण प्राप्त होता है और अधिकांश अधातुओं से संयोजन, सामान्य ताप पर होता है। हाइड्रोक्लोरिक अम्ल सभी धातुओं को प्रभावित करता है, परंतु अधिकतर धातुएं नाइट्रिक अम्ल द्वारा, अल्प प्रभावित होती हैं,



© NCERT not to be republished

कारण कि इन धातुओं पर ऑक्साइड की संरक्षी सतह बन जाती है। क्षारों का इन धातुओं पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता।

ऐक्टिनॉयडों के चुंबकीय गुण लैन्थेनॉयडों की तुलना में अधिक जटिल हैं। यद्यपि $5f$ के अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की संख्या के साथ ऐक्टिनॉयडों की चुंबकीय प्रवृत्ति में परिवर्तन लगभग वैसा ही है जैसा लैन्थेनॉयडों के लिए संगत परिणामों में है, हालाँकि ये मान लैन्थेनॉयडों में कुछ अधिक होते हैं।

ऐक्टिनॉयडों के व्यवहार से यह स्पष्ट है कि प्रारंभिक ऐक्टिनॉयडों की आयनन एन्थैल्पी (यद्यपि सही रूप से ज्ञात नहीं है), प्रारंभिक लैन्थेनायडों से कम हैं। यह उचित भी प्रतीत होता है क्योंकि जब $5f$ कक्षक भरना प्रारंभ होंगे तो वे इलेक्ट्रॉनों के आंतरिक क्रोड में कम भेदन करेंगे। इसीलिए $5f$ इलेक्ट्रॉन नाभिकीय आवेश संगत लैन्थेनॉयडों के $4f$ इलेक्ट्रॉनों की तुलना में अधिक प्रभावी रूप से परिरक्षित होंगे। ऐक्टिनॉइड में बाह्य इलेक्ट्रॉन कम दृढ़ता से जकड़े आबंधन के लिए उपलब्ध होते हैं।

विभिन्न लक्षणों के संदर्भ में जिनका विवेचन ऊपर किया जा चुका है, ऐक्टिनॉयडों की लैन्थेनॉयडों से तुलना करने पर हम पाते हैं कि ऐक्टिनॉयडों में लैन्थेनॉयडों की तरह का व्यवहार, श्रेणी के दूसरे भाग तक पहुँचने तक सुस्पष्ट नहीं होता है। फिर भी प्रारंभिक ऐक्टिनॉयड भी लैन्थेनॉयडों की तरह आपस में सन्निकट समानताएं दर्शाने में तथा गुणों के क्रमिक परिवर्तन प्रदर्शित करने में मिलते-जुलते हैं, जिनमें ऑक्सीकरण अवस्था का परिवर्तित होना सम्मिलित नहीं है। लैन्थेनॉयड तथा ऐक्टिनॉयड आकुंचन का तत्वों के आकार पर विस्तृत प्रभाव पड़ता है और इसीलिए संगत आवर्त में उनके आगे आने वाले तत्वों के गुणों पर भी प्रभाव पड़ता है। लैन्थेनॉयड आकुंचन अधिक महत्वपूर्ण है; क्योंकि एक्टिनॉयडों के पश्चात् आने वाले तत्वों का रसायन अभी तक कम ज्ञात है।

**उदाहरण 8.10** लैन्थेनॉयड श्रेणी के एक सदस्य का नाम बतलाइए जो +4 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाता है।

**हल** सीरियम (Z=58)

**पाठ्यनिहित प्रश्न**

**8.10** लैन्थेनॉयड आकुंचन की तुलना में एक तत्व से दूसरे तत्व के बीच ऐक्टिनॉयड आकुंचन अधिक होता है। क्यों?

## 8.7 *d*- एवं *f*- ब्लॉक तत्वों के कुछ अनुप्रयोग

लोहा तथा इस्पात अत्यंत महत्वपूर्ण निर्माण सामग्री हैं। इनका उत्पादन आयरन ऑक्साइड के अपचयन, अशुद्धियों के निष्कासन तथा कार्बन व मिश्रात्वन धातुओं, जैसे Cr, Mn और Ni के सम्मिश्रण पर आधारित है। कुछ यौगिकों का उत्पादन कुछ विशेष उद्देश्य के लिए होता है, जैसे TiO का वर्णक उद्योग में और $MnO_2$ का शुष्क बैटरी सेलों में। बैटरी उद्योग में Zn तथा Ni/Cd की भी आवश्यकता पड़ती है। वर्ग-11 के तत्वों को मुद्राधातु कहना उचित होगा। यद्यपि सिल्वर व गोल्ड की वस्तुओं का महत्व केवल संग्रहण तक ही सीमित हो गया है तथा समकालीन UK 'कॉपर' सिक्के वास्तव में कॉपर अवर्णित स्टील हैं और 'सिल्वर' UK सिक्के Cu/Ni मिश्रातु हैं। बहुत सी धातुएं और/या उनके यौगिक रसायन





© NCERT not to be republished

उद्योग में महत्वपूर्ण उत्प्रेरक हैं। सल्फ्यूरिक अम्ल के उत्पादन में $V_2O_5$, $SO_2$ के ऑक्सीकरण को उत्प्रेरित करता है। $Al(CH_3)_3$ युक्त $TiCl_4$ त्सीग्लर उत्प्रेरकों का आधार है, जिसका उपयोग पॉलिएथिलीन (पॉलिएथीन) के उत्पादन में होता है। हाबर विधि में $N_2/H_2$ मिश्रण से अमोनिया प्राप्त करने के लिए आयरन उत्प्रेरक के रूप में प्रयुक्त होता है। तेल/वसा के हाइड्रोजनन में निकैल उत्प्रेरक के रूप में प्रयुक्त होता है। एथाइन के ऑक्सीकरण से एथेनल बनाने के 'वाकर प्रक्रम' में $PdCl_2$ उत्प्रेरक के रूप में प्रयुक्त होता है। निकैल के संकुलों ऐल्काइनों तथा अन्य कार्बनिक यौगिकों जैसे बेन्जीन के बहुलकीकरण में उपयोगी हैं। फोटोग्राफी उद्योग AgBr के विशिष्ट प्रकाश संवेदनशीलता के गुणों पर आधारित है।

## सारांश

**3 से 12 वर्गों वाला d-ब्लॉक** अधिकांशतः **आवर्त सारणी** के मध्य भाग में स्थित है। इन तत्वों में आंतरिक *d* कक्षकों की इलेक्ट्रॉनों द्वारा उत्तरोत्तर पूर्ति होती है। ***f*-ब्लाक** को **आवर्त सारणी के बाहर नीचे** की ओर रखा गया है। इस ब्लॉक में 4*f* तथा 5*f* कक्षक उत्तरोत्तर भरे जाते हैं।

3*d*, 4*d* तथा 5*d* कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों द्वारा आपूर्ति के संगत संक्रमण तत्वों की तीन श्रेणियाँ ज्ञात हैं। सभी संक्रमण धातुएं अभिलक्षक धात्विक गुण प्रदर्शित करती हैं, जैसे उच्च तनन क्षमता, तन्यता, वर्धनीयता, तापीय तथा विद्युत चालकता तथा धात्विक गुण। इन धातुओं के गलनांक एवं क्वथनांक उच्च होते हैं, जिसका कारण (n-1)*d* इलेक्ट्रॉनों की आबंधों में भागीदारी है, जिसमें **प्रबल अंतरापरमाणुक आबंध** बनते हैं। इनमें बहुत से गुणों के लिए उच्चिष्ठ प्रत्येक श्रेणी के मध्य में पाया जाता है जो यह संकेत देता है कि प्रबल अंतरापरमाणुक अन्योन्य क्रिया के लिए प्रति *d* कक्षक एक अयुगलित इलेक्ट्रॉन का होना विशेषकर अनुकूल विन्यास है।

मुख्य वर्गों के तत्वों की तुलना में, बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ **संक्रमण तत्वों की आयनन एन्थैल्पी** में अत्यधिक वृद्धि नहीं पाई जाती। अतः (n-1)*d* कक्षक से इलेक्ट्रॉन की परिवर्तनीय संख्या में ह्रास, ऊर्जा की दृष्टि से बाधक नहीं होता। परिणामस्वरूप, स्कैंडियम तथा ज़िंक के अतिरिक्त सभी संक्रमण धातुएं परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित करती हैं। संक्रमण धातुओं के स्वभाव के संदर्भ में (n-1) *d* इलेक्ट्रॉनों की भागीदारी इन तत्वों को कुछ विशिष्ट गुण प्रदान करती है। अतः परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्थाओं के अतिरिक्त संक्रमण धातुएं अनुचुंबकीय गुण और उत्प्रेरक गुण दर्शाती हैं तथा इन धातुओं में रंगीन आयन, संकुल यौगिक एवं अंतराकाशी यौगिक बनाने की प्रवृत्ति पाई जाती है।

**संक्रमण धातुओं** के रासायनिक व्यवहार में अत्यधिक विभिन्नता पाई जाती है। इनमें से बहुत सी धातुएं खनिज अम्लों में घुल सकने के लिए पर्याप्त विद्युत धनात्मक होती हैं। यद्यपि इनमें से कुछ 'उत्कृष्ट' हैं। प्रथम संक्रमण श्रेणी में कॉपर के अतिरिक्त सभी धातुएं अपेक्षाकृत अभिक्रियाशील हैं।

संक्रमण धातुएं बहुत सी अधातुओं; जैसे— ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, सल्फर तथा हैलोजन से अभिक्रिया करके द्विअंगी यौगिकों की रचना करती हैं। प्रथम संक्रमण श्रेणी की धातुओं के ऑक्साइड प्राप्त करने के लिए ऑक्सीजन से उच्च ताप पर अभिक्रिया कराई जाती है। ऑक्साइड, अम्लों तथा क्षारों में विलेय होकर ऑक्सोधात्विक लवण बनाते हैं। पोटैशियम डाइक्रोमेट तथा पोटैशियम परमैंगनेट इनके उदाहरण हैं। पोटैशियम डाइक्रोमेट बनाने के लिए क्रोमाइट अयस्क को वायु की उपस्थिति में क्षार के साथ संगलित करने के पश्चात् सत्व को अम्लीकृत किया जाता है। पोटैशियम परमैंगनेट के विरचन में पाइरोलुसाइट अयस्क ($MnO_2$) का उपयोग किया जाता है। डाइक्रोमेट तथा परमैंगनेट दोनों ही प्रबल ऑक्सीकारक आयन हैं।

आंतरिक संक्रमण तत्वों की दो श्रेणियाँ **लैन्थेनॉयड** तथा **एक्टिनॉयड** आवर्त सारणी के ***f* -ब्लॉक** की रचना करती हैं। 4 *f* आंतरिक कक्षकों में उत्तरोत्तर पूर्ति होने के साथ श्रेणी की धातुओं की परमाणु और आयनिक त्रिज्याओं में क्रमिक ह्रास (**लैन्थेनॉयड आकुंचन**) होता है, जिसका प्रभाव आगे वाले तत्वों के रसायन पर प्रमुख रूप से पड़ता है। लैन्थेनम तथा लैन्थेनॉयड श्रेणी की धातुएं श्वेत तथा मृदु होती हैं। जल से आसानी से अभिक्रिया करके विलयन में +3 आयन बना लेती हैं। प्रमुख ऑक्सीकरण अवस्था +3 है यद्यपि प्रायः +4 तथा +2 ऑक्सीकरण अवस्थाएं भी कुछ धातुओं द्वारा दर्शायी



2022-23

जाती हैं। विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं में स्थित रहने के कारण **ऐक्टिनॉयडों** का रसायन अधिक जटिल है। पुनश्च: बहुत सी एक्टिनॉइड धातुएं रेडियोधर्मी हैं जो इन धातुओं के अध्ययन को कठिन बना देती हैं।

*d* तथा *f*- ब्लॉक के तत्व तथा उनके यौगिकों के बहुत उपयोगी अनुप्रयोग हैं। इनमें से प्रमुख हैं विभिन्न प्रकार के स्टील बनाने में, उत्प्रेरक, संकुल तथा कार्बनिक संश्लेषण इत्यादि में।

## अभ्यास

**8.1** निम्नलिखित के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए–

(i) $Cr^{3+}$ (iii) $Cu^{+}$ (v) $Co^{2+}$ (vii) $Mn^{2+}$

(ii) $Pm^{3+}$ (iv) $Ce^{4+}$ (vi) $Lu^{2+}$ (viii) $Th^{4+}$

**8.2** +3 ऑक्सीकरण अवस्था में ऑक्सीकृत होने के संदर्भ में $Mn^{2+}$ के यौगिक $Fe^{2+}$ के यौगिकों की तुलना में अधिक स्थायी क्यों हैं?

**8.3** संक्षेप में स्पष्ट कीजिए कि प्रथम संक्रमण श्रेणी के प्रथम अर्धभाग में बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ +2 ऑक्सीकरण अवस्था कैसे अधिक स्थायी होती जाती है?

**8.4** प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास किस सीमा तक ऑक्सीकरण अवस्थाओं को निर्धारित करते हैं? उत्तर को उदाहरण देते हुए स्पष्ट कीजिए।

**8.5** संक्रमण तत्वों की मूल अवस्था में नीचे दिए गए *d* इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों में कौन-सी ऑक्सीकरण अवस्था स्थायी होगी?

$3d^3$, $3d^5$, $3d^8$ तथा $3d^4$

**8.6** प्रथम संक्रमण श्रेणी के ऑक्सो-धातुऋणायनों का नाम लिखिए; जिसमें धातु संक्रमण श्रेणी की वर्ग संख्या के बराबर ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करती है।

**8.7** लैन्थेनॉयड आकुंचन क्या है? लैन्थेनॉयड आकुंचन के परिणाम क्या हैं?

**8.8** संक्रमण धातुओं के अभिलक्षण क्या हैं? ये संक्रमण धातु क्यों कहलाती हैं? *d*-ब्लॉक के तत्वों में कौन से तत्व संक्रमण श्रेणी के तत्व नहीं कहे जा सकते?

**8.9** संक्रमण धातुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास किस प्रकार असंक्रमण तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से भिन्न हैं?

**8.10** लैन्थेनॉयडों द्वारा कौन-कौन सी ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित की जाती हैं?

**8.11** कारण देते हुए स्पष्ट कीजिए—

(i) संक्रमण धातुएं तथा उनके अधिकांश यौगिक अनुचुंबकीय हैं।

(ii) संक्रमण धातुओं की कणन एन्थैल्पी के मान उच्च होते हैं।

(iii) संक्रमण धातुएं सामान्यत: रंगीन यौगिक बनाती हैं।

(iv) संक्रमण धातुएं तथा इनके अनेक यौगिक उत्तम उत्प्रेरक का कार्य करते हैं।

**8.12** अंतराकाशी यौगिक क्या हैं? इस प्रकार के यौगिक संक्रमण धातुओं के लिए भली प्रकार से ज्ञात क्यों हैं?

**8.13** संक्रमण धातुओं की ऑक्सीकरण अवस्थाओं में परिवर्तनशीलता असंक्रमण धातुओं में ऑक्सीकरण अवस्थाओं में परिवर्तनशीलता से किस प्रकार भिन्न है? उदाहरण देकर स्पष्ट कीजिए।

**8.14** आयरनक्रोमाइट अयस्क से पोटैशियम डाइक्रोमेट बनाने की विधि का वर्णन कीजिए। पोटैशियम डाइक्रोमेट विलयन पर pH बढ़ाने से क्या प्रभाव पड़ेगा?

**8.15** पोटैशियम डाइक्रोमेट की ऑक्सीकरण क्रिया का उल्लेख कीजिए तथा निम्नलिखित के साथ आयनिक समीकरण लिखिए–

(i) आयोडाइड आयन (ii) आयरन (II) विलयन (iii) $H_2S$

**8.16** पोटैशियम परमैंगनेट को बनाने की विधि का वर्णन कीजिए। अम्लीय पोटैशियम परमैंगनेट किस प्रकार– (i) आयरन (II) आयन (ii) $SO_2$ तथा (iii) ऑक्सैलिक अम्ल से अभिक्रिया करता है? अभिक्रियाओं के लिए आयनिक समीकरण लिखिए।





© NCERT not to be republished

**8.17** $M^{2+}/M$ तथा $M^{3+}/M^{2+}$ निकाय के संदर्भ में कुछ धातुओं के $E^{\ominus}$ के मान नीचे दिए गए हैं।

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Cr^{2+}/Cr$ | -0.9V | $Cr^{3}/Cr^{2+}$ | -0.4 V |
| $Mn^{2+}/Mn$ | -1.2V | $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ | +1.5 V |
| $Fe^{2+}/Fe$ | -0.4V | $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ | +0.8 V |

उपरोक्त आँकड़ों के आधार पर निम्नलिखित पर टिप्पणी कीजिए–

(i) अम्लीय माध्यम में $Cr^{3+}$ या $Mn^{3+}$ की तुलना में $Fe^{3+}$ का स्थायित्व।

(ii) समान प्रक्रिया के लिए क्रोमियम अथवा मैंगनीज़ धातुओं की तुलना में आयरन के ऑक्सीकरण में सुगमता।

**8.18** निम्नलिखित में कौन से आयन जलीय विलयन में रंगीन होंगे?
$Ti^{3+}$, $V^{3+}$, $Cu^{+}$, $Sc^{3+}$, $Mn^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Co^{2+}$, प्रत्येक के लिए कारण बताइए।

**8.19** प्रथम संक्रमण श्रेणी की धातुओं की +2 ऑक्सीकरण अवस्थाओं के स्थायित्व की तुलना कीजिए।

**8.20** निम्नलिखित के संदर्भ में, लैन्थेनॉयड एवं ऐक्टिनॉयड के रसायन की तुलना कीजिए।

(i) इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (ii) परमाण्वीय एवं आयनिक आकार

(iii) ऑक्सीकरण अवस्था (iv) रासायनिक अभिक्रियाशीलता।

**8.21** आप निम्नलिखित को किस प्रकार से स्पष्ट करेंगे–

(i) $d^4$ स्पीशीज़ में से $Cr^{2+}$ प्रबल अपचायक है जबकि मैंगनीज़ (III) प्रबल ऑक्सीकरक है।

(ii) जलीय विलयन में कोबाल्ट (II) स्थायी है परंतु संकुलनकारी अभिकर्मकों की उपस्थिति में यह सरलतापूर्वक ऑक्सीकृत हो जाता है।

(iii) आयनों का $d^1$ विन्यास अत्यंत अस्थायी है।

**8.22** असमानुपातन से आप क्या समझते हैं? जलीय विलयन में असमानुपातन अभिक्रियाओं के दो उदाहरण दीजिए।

**8.23** प्रथम संक्रमण श्रेणी में कौन सी धातु बहुधा तथा क्यों +1 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाती है?

**8.24** निम्नलिखित गैसीय आयनों में अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की गणना कीजिए।
$Mn^{3+}$, $Cr^{3+}$, $V^{3+}$ तथा $Ti^{3+}$ इनमें से कौन सा जलीय विलयन में अतिस्थायी है?

**8.25** उदाहरण देते हुए संक्रमण धातुओं के रसायन के निम्नलिखित अभिलक्षणों का कारण बताइए—

(i) संक्रमण धातु का निम्नतम ऑक्साइड क्षारकीय है, जबकि उच्चतम ऑक्साइड उभयधर्मी अम्लीय है।

(ii) संक्रमण धातु की उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था ऑक्साइडों तथा फ्लुओराइडों में प्रदर्शित होती है।

(viii) धातु के ऑक्सोऋणायनों में उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित होती है।

**8.26** निम्नलिखित को बनाने के लिए विभिन्न पदों का उल्लेख कीजिए —

(i) क्रोमाइट अयस्क से $K_2Cr_2O_7$

(ii) पाइरोलुसाइट से $KMnO_4$

**8.27** मिश्रातुएं क्या हैं? लैन्थेनॉयड धातुओं से युक्त एक प्रमुख मिश्रातु का उल्लेख कीजिए। इसके उपयोग भी बताइए।

**8.28** आंतरिक संक्रमण तत्व क्या हैं? बताइए कि निम्नलिखित में कौन से परमाणु क्रमांक आंतरिक संक्रमण तत्वों के हैं —
29, 59, 74, 95, 102, 104

**8.29** ऐक्टिनॉयड तत्वों का रसायन उतना नियमित नहीं है जितना कि लैन्थेनॉयड तत्वों का रसायन। इन तत्वों की ऑक्सीकरण अवस्थाओं के आधार पर इस कथन का आधार प्रस्तुत कीजिए।

**8.30** एक्टिनॉयड श्रेणी का अंतिम तत्व कौन सा है? इस तत्व का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए। इस तत्व की संभावित ऑक्सीकरण अवस्थाओं पर टिप्पणी कीजिए।

**8.31** हुंड-नियम के आधार पर $Ce^{3+}$ आयन के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को व्युत्पन्न कीजिए तथा 'प्रचक्रण मात्र सूत्र' के आधार पर इसके चुंबकीय आघूर्ण की गणना कीजिए।

**8.32** लैन्थेनॉयड श्रेणी के उन सभी तत्वों का उल्लेख कीजिए जो +4 तथा जो +2 ऑक्सीकरण अवस्थाएं दर्शाते हैं। इस प्रकार के व्यवहार तथा उनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के बीच संबंध स्थापित कीजिए।

**8.33** निम्नलिखित के संदर्भ में ऐक्टिनॉयड श्रेणी के तत्वों तथा लैन्थेनॉयड श्रेणी के तत्वों के रसायन की तुलना कीजिए।

(i) इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (ii) ऑक्सीकरण अवस्थाएं (iii) रासायनिक अभिक्रियाशीलता।

**8.34** 61, 91, 101 तथा 109 परमाणु क्रमांक वाले तत्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए।



© NCERT not to be republished

**8.35** प्रथम श्रेणी के संक्रमण तत्वों के अभिलक्षणों की द्वितीय एवं तृतीय श्रेणी के वर्गों के संगत तत्वों से क्षैतिज वर्गों में तुलना कीजिए। निम्नलिखित बिंदुओं पर विशेष महत्व दीजिए–

(i) इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (ii) ऑक्सीकरण अवस्थाएं (iii) आयनन एन्थैल्पी तथा

(iv) परमाण्वीय आकार

**8.36** निम्नलिखित आयनों में प्रत्येक के लिए 3*d* इलेक्ट्रॉनों की संख्या लिखिए–

$Ti^{2+}$, $V^{2+}$, $Cr^{3+}$, $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$

आप इन जलयोजित आयनों (अष्टफलकीय) में पाँच 3*d* कक्षकों को किस प्रकार अधिग्रहीत करेंगे? दर्शाइए।

**8.37** प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्व भारी संक्रमण तत्वों के अनेक गुणों से भिन्नता प्रदर्शित करते हैं। टिप्पणी कीजिए।

**8.38** निम्नलिखित संकुल स्पीशीज़ के चुंबकीय आघूर्णों के मान से आप क्या निष्कर्ष निकालेंगे?

| उदाहरण | चुंबकीय आघूर्ण (BM) |
|---|---|
| $K_4[Mn(CN)_6]$ | 2.2 |
| $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ | 5.3 |
| $K_2[MnCl_4]$ | 5.9 |

## पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर

**8.1** सिल्वर (Z=47), +2 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित कर सकता है, जिसमें उसके 4*d* कक्षक अपूर्ण भरे हुए हैं अतः यह संक्रमण तत्व है।

**8.2** ज़िंक के 3*d* कक्षकों के इलेक्ट्रॉन धात्विक आबंधन में प्रयुक्त नहीं होते हैं जबकि 3*d* श्रेणी के शेष सभी धातुओं के *d* कक्षक के इलेक्ट्रॉन धात्विक आबंध बनाने में प्रयुक्त होते हैं।

**8.3** मैंगनीज (Z=25), के परमाणु में सर्वाधिक अयुगलित इलेक्ट्रॉन पाए जाते हैं।

**8.5** आयनन एन्थैल्पी में अनियमित परिवर्तन विभिन्न 3*d* विन्यासों के स्थायित्व की क्षमता में भिन्नता के कारण है (उदाहरण $d^0$, $d^5$, $d^{10}$) असामान्य रूप से स्थाई हैं।

**8.6** छोटे आकार एवं उच्च विद्युत ऋणात्मकता के कारण ऑक्सीजन अथवा फ्लुओरीन, धातु को उसके उच्च ऑक्सीकरण अवस्था तक ऑक्सीकृत कर सकते हैं।

**8.7** $Fe^{2+}$ की तुलना में $Cr^{2+}$ एक प्रबल अपचायक पदार्थ है।

कारण– $Cr^{2+}$ से $Cr^{3+}$ बनने में $d^4 \rightarrow d^3$ परिवर्तन होता है किन्तु $Fe^{2+}$ से $Fe^{3+}$ में $d^6 \rightarrow d^5$ में परिवर्तन होता है। जल जैसे माध्यम में $d^5$ की तुलना में $d^3$ अधिक स्थायी है (देखें CFSC)।

**8.9** $Cu^+$ जलीय विलयन में असमानुपातित होता है।

$2Cu^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + Cu(s)$ इसके लिये $E^{\ominus}$ मान अनुकूल है।

**8.10** 5*d* इलेक्ट्रॉन नाभकीय आवेश से प्रभावी रूप से परिरक्षित रहते हैं। दूसरे शब्दों में 5*d* इलेक्ट्रॉनों का श्रेणी में एक तत्व से दूसरे तत्व की ओर जाने पर दुर्बल परिरक्षण प्रभाव प्रिरलक्षित होता है।



2022-23

© NCERT not to be republished

12087CH09

# एकक 9

# उपसहसंयोजन यौगिक

*"उपसहसंयोजन यौगिक आधुनिक अकार्बनिक व जैव अकार्बनिक रसायन तथा रासायनिक उद्योगों के आधार स्तंभ हैं।"*

## उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप—

- उपसहसंयोजक यौगिकों के वर्नर के सिद्धांत की अभिधारणाओं के महत्त्व को समझ सकेंगे;
- समन्वय सत्ता केंद्रीय परमाणु/ आयन, लिगन्ड, समन्वय संख्या, समन्वय मंडल, समन्वय बहुफलक, ऑक्सीकरण संख्या, होमोलेप्टिक व हेट्रोलेप्टिक जैसे पदों का अर्थ जान सकेंगे;
- उपसहसंयोजन यौगिकों की नाम पद्धति के नियम जान सकेंगे;
- एककेंद्रकी उपसहसंयोजन यौगिकों के सूत्र व नाम लिख सकेंगे;
- उपसहसंयोजन यौगिकों में विभिन्न प्रकार की समावयवताओं को परिभाषित कर सकेंगे;
- संयोजकता आबंध तथा क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांतों के आधार पर उपसहसंयोजन यौगिकों में आबंधन की प्रकृति को समझ सकेंगे;
- दैनिक जीवन में उपसहसंयोजन यौगिकों के महत्व व अनुप्रयोगों को समझ सकेंगे।

इससे पूर्व के एकक में हमने अध्ययन किया कि संक्रमण धातुएं बड़ी संख्या में **संकुल यौगिक** बनाती हैं, जिनमें धातु परमाणु अनेक ऋणायनों अथवा उदासीन अणुओं से इलेक्ट्रॉनों का सहसंयोजन कर परिबद्ध रहते हैं। आधुनिक पारिभाषिक शब्दावली में ऐसे यौगिक **उपसहसंयोजन यौगिक** कहलाते हैं। उपसहसंयोजन यौगिकों का रसायन आधुनिक अकार्बनिक रसायन का एक महत्वपूर्ण एवं चुनौतीपूर्ण क्षेत्र है। रासायनिक आबंधन एवं आण्विक संरचना की नई धारणाओं ने जैविक तंत्रों के जीवन घटकों में इन यौगिकों की कार्यप्रणाली की पूरी जानकारी उपलब्ध करवाई है। क्लोरोफिल, हीमोग्लोबिन तथा विटामिन $B_{12}$ क्रमशः मैग्नीशियम, आयरन तथा कोबाल्ट के उपसहसंयोजन यौगिक हैं। विविध धातुकर्म प्रक्रमों, औद्योगिक उत्प्रेरकों तथा वैश्लेषिक अभिकर्मकों में उपसहसंयोजन यौगिकों का उपयोग होता है। वैद्युतलेपन, वस्त्र-रँगाई तथा औषध रसायन में भी उपसहसंयोजन यौगिकों के अनेक उपयोग हैं।

## 9.1 उपसहसंयोजन यौगिकों का वर्नर का सिद्धांत

सर्वप्रथम स्विस वैज्ञानिक अल्फ्रेड वर्नर (1866-1919) ने उपसहसंयोजन यौगिकों की संरचनाओं के संबंध में अपने विचार प्रतिपादित किए। उन्होंने अनेक उपसहसंयोजन यौगिक बनाए तथा उनकी विशेषताएं बताईं एवं उनके भौतिक तथा रासायनिक व्यवहार का सामान्य प्रायोगिक तकनीकों द्वारा अध्ययन किया। वर्नर ने धातु आयन के लिए **प्राथमिक संयोजकता (primary valence)** तथा **द्वितीयक संयोजकता (secondary valence)** की धारणा प्रतिपादित की। द्विअंगी यौगिक जैसे $CrCl_3$, $CoCl_2$ या $PdCl_2$ में धातु आयन की प्राथमिक संयोजकता क्रमशः 3, 2 तथा 2 है। कोबाल्ट (III) क्लोराइड के अमोनिया के साथ बने विभिन्न यौगिकों में यह पाया गया कि सामान्य ताप पर इनके विलयन में सिल्वर

© NCERT not to be republished

नाइट्रेट विलयन आधिक्य में डालने पर कुछ क्लोराइड आयन AgCl के रूप में अवक्षेपित हो जाते हैं तथा कुछ विलयन में ही रह जाते हैं।

| | |
|---|---|
| 1 मोल $CoCl_3.6NH_3$ (पीला) | 3 मोल AgCl देता है। |
| 1 मोल $CoCl_3.5NH_3$ [नीललोहित (बैंगनी)] | 2 मोल AgCl देता है। |
| 1 मोल $CoCl_3.4NH_3$ (हरा) | 1 मोल AgCl देता है। |
| 1 मोल $CoCl_3.4NH_3$ (बैंगनी) | 1 मोल AgCl देता है। |

उपरोक्त प्रेक्षणों तथा इन यौगिकों के विलयनों के चालकता मापन के परिणामों को निम्न बिंदुओं के आधार पर समझाया जा सकता है– (i) अभिक्रिया की अवधि में कुल मिलाकर छः समूह (क्लोराइड आयन या अमोनिया अणु अथवा दोनों) कोबाल्ट आयन से जुड़े हुए माने जाएं तथा (ii) यौगिकों को सारणी 9.1 में दर्शाए अनुसार सूत्रित किया जाए, जिनमें गुरूकोष्ठक में दर्शाए परमाणुओं की एकल सत्ता है जो अभिक्रिया की परिस्थितियों में वियोजित नहीं होती। वर्नर ने धातु आयन से सीधे जुड़े समूहों की संख्या को द्वितीयक संयोजकता नाम दिया; इन सभी उदाहरणों में धातु की द्वितीयक संयोजकता छः है।

**सारणी 9.1– कोबाल्ट (III) क्लोराइड-अमोनिया संकुलों का सूत्रीकरण**

| रंग | सूत्र | विलयन चालकता संबंध |
|---|---|---|
| पीला | $[Co(NH_3)_6]^{3+}3Cl^-$ | 1:3 विद्युत अपघट्य |
| नीललोहित | $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}2Cl^-$ | 1:2 विद्युत अपघट्य |
| हरा | $[CoCl_2(NH_3)_4]^{+}Cl^-$ | 1:1 विद्युत अपघट्य |
| बैंगनी | $[CoCl_2(NH_3)_4]^{+}Cl^-$ | 1:1 विद्युत अपघट्य |

यह ध्यान देने योग्य है कि सारणी 9.1 में अंतिम दो यौगिकों के मूलानुपाती सूत्र, $CoCl_3{\cdot}4NH_3$, समान हैं, परंतु गुणधर्म भिन्न हैं। ऐसे यौगिक समावयव (isomers) कहलाते हैं। वर्नर ने 1898 में **उपसहसंयोजन यौगिकों का सिद्धांत** प्रस्तुत किया। इस सिद्धांत की मुख्य अभिधारणाएं निम्नलिखित हैं–

1. उपसहसंयोजन यौगिकों में धातुएं दो प्रकार की संयोजकताएं दर्शाती हैं– प्राथमिक तथा द्वितीयक।
2. प्राथमिक संयोजकताएं सामान्य रूप से आयननीय होती हैं तथा ऋणात्मक आयनों द्वारा संतुष्ट होती हैं।
3. द्वितीयक संयोजकताएं अन–आयननीय होती हैं। ये उदासीन अणुओं अथवा ऋणात्मक आयनों द्वारा संतुष्ट होती हैं। द्वितीयक संयोजकता उपसहसंयोजन संख्या (Coordination number) के बराबर होती है तथा इसका मान किसी धातु के लिए सामान्यत: निश्चित होता है।
4. धातु से द्वितीयक संयोजकता से आबंधित आयन समूह विभिन्न उपसहसंयोजन संख्या के अनुरूप दिक्स्थान में विशिष्ट रूप से व्यवस्थित रहते हैं।

आधुनिक सूत्रीकरण में इस प्रकार की दिक्स्थान व्यवस्थाओं को **समन्वय बहुफलक** (Coordination polyhedra) कहते हैं। गुरूकोष्ठक में लिखी स्पिशीज़ **संकुल** तथा गुरूकोष्ठक के बाहर लिखे आयन, **प्रति आयन** (Counter ions) कहलाते हैं।

© NCERT not to be republished

उन्होंने यह भी अभिधारणा दी कि संक्रमण तत्वों के समन्वय यौगिकों में सामान्यतः अष्टफलकीय, चतुष्फलकीय व वर्ग समतली ज्यामितियाँ पाई जाती हैं। इस प्रकार, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ तथा $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ की ज्यामितियाँ अष्टफलकीय हैं, जबकि $[Ni(CO)_4]$ तथा $[PtCl_4]^{2-}$ क्रमशः चतुष्फलकीय तथा वर्ग समतली हैं।

**उदाहरण 9.1** जलीय विलयनों में किए गए निम्नलिखित प्रेक्षणों के आधार पर निम्नलिखित यौगिकों में धातुओं की द्वितीयक संयोजकता बतलाइए।

| | सूत्र | आधिक्य में $AgNO_3$ मिलाने पर एक मोल यौगिक से अवक्षेपित AgCl के मोलों की संख्या |
|---|---|---|
| (i) | $PdCl_2{\cdot}4NH_3$ | 2 |
| (ii) | $NiCl_2{\cdot}6H_2O$ | 2 |
| (iii) | $PtCl_4{\cdot}2HCl$ | 0 |
| (iv) | $CoCl_3{\cdot}4NH_3$ | 1 |
| (v) | $PtCl_2{\cdot}2NH_3$ | 0 |

**हल** (i) द्वितीयक संयोजकता 4 (ii) द्वितीयक संयोजकता 6
(iii) द्वितीयक संयोजकता 6 (iv) द्वितीयक संयोजकता 6
(v) द्वितीयक संयोजकता 4

### द्वि लवण तथा संकुल में अंतर

द्वि लवण तथा संकुल दोनों ही दो या इससे अधिक स्थायी यौगिकों के रससमीकरणमितीय अनुपात (stoichiometric ratio) में संगठित होने से बनते हैं। तथापि ये भिन्न हैं क्योंकि द्वि लवण जैसे कार्नेलाइट, $KCl.MgCl_2.6H_2O$; मोर लवण, $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$; पोटाश, फिटकरी, $KAl(SO_4)_2.12H_2O$ आदि जल में पूर्णरूप से साधारण आयनों में वियोजित हो जाते हैं, परंतु $K_4[Fe(CN)_6]$ में उपस्थित $[Fe(CN)_6]^{4-}$ संकुल आयन, $Fe^{2+}$ तथा $CN^-$ आयनों में वियोजित नहीं होता।

## 9.2 उपसहसंयोजन यौगिकों से संबंधित कुछ प्रमुख पारिभाषिक शब्द व उनकी परिभाषाएं

**(क) उपसहसंयोजन सत्ता या समन्वय सत्ता (Coordination Entity)**

केंद्रीय धातु परमाणु अथवा आयन से किसी एक निश्चित संख्या में आबंधित आयन अथवा अणु मिलकर एक उपसहसंयोजन सत्ता का निर्माण करते हैं। उदाहरणार्थ, $[CoCl_3(NH_3)_3]$ एक उपसहसंयोजन सत्ता है जिसमें कोबाल्ट आयन तीन अमोनिया अणुओं तथा तीन क्लोराइड आयनों से घिरा है। अन्य उदाहरण हैं, $[Ni(CO)_4]$, $[PtCl_2(NH_3)_2]$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ आदि ।

**(ख) केंद्रीय परमाणु/आयन**

किसी उपसहसंयोजन सत्ता में, परमाणु/आयन जो एक निश्चित संख्या में अन्य आयनों/ समूहों से एक निश्चित ज्यामिती व्यवस्था में परिबद्ध रहता है, केंद्रीय परमाणु अथवा आयन कहलाता है। उदाहरणार्थ, $[NiCl_2(H_2O)_4]$, $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$, तथा $[Fe(CN)_6]^{3-}$ में केंद्रीय



© NCERT not to be republished

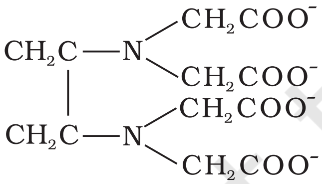
वर्नर का जन्म एलसेस के फ्रांसिसी प्रदेश के एक छोटे से समुदाय मुलहाउस में 12 दिसंबर 1866 में हुआ। इन्होंने रसायन का अध्ययन कार्लस्रुहे (जर्मनी) में प्रारंभ किया तथा ज्युरिख (स्विटजरलैंड) में पूर्ण किया जहाँ इन्होंने 1890 में डॉक्टरेट के शोधग्रंथ में कुछ नाइट्रोजन युक्त कार्बनिक यौगिकों के गुणों में भिन्नता को समावयवता के आधार पर स्पष्ट किया। इन्होंने वान्ट हॉफ के चतुष्फलकीय कार्बन परमाणु के सिद्धांत को विस्तृत कर इसे नाइट्रोजन के लिए रूपांतरित किया। वर्नर ने भौतिक मापदंडों के आधार पर संकुल यौगिकों के प्रकाशीय एवं विद्युतीय गुणों में अंतर को दर्शाया। वास्तव में, वर्नर ने ही पहली बार कुछ उपसहसंयोजन यौगिकों में ध्रुवण घूर्णकता की खोज की। 29 वर्ष की उम्र में ही वे 1895 में ज्युरिख के टेक्निस्के हॉक्सकुले में प्रोफ़ेसर बन गए थे। अल्फ्रेड वर्नर एक रसायनज्ञ तथा शिक्षाशास्त्री थे। उनकी उपलब्धियों में उपसहसंयोजन यौगिकों के सिद्धांत का विकास सम्मिलित है। यह परिवर्तनकारी सिद्धांत, जिसमें वर्नर ने परमाणुओं तथा अणुओं के बीच आपस में आबंधन कैसे होता है, समझाया, केवल तीन वर्ष की अवधि (1890 से 1893) में प्रतिपादित किया। अपना शेष जीवन उन्होंने अपने नए विचारों को अभिपुष्ट करने के लिए आवश्यक प्रायोगिक समर्थन एकत्रित करने में व्यतीत किया। वर्नर पहले स्विस रसायनज्ञ थे जिन्हें परमाणुओं की सहलग्नता एवं उपसहसंयोजन सिद्धांत पर किए गए कार्य के लिए 1913 में नोबेल पुरस्कार प्राप्त हुआ।

परमाणु/ आयन क्रमशः $Ni^{2+}$, $Co^{3+}$ तथा $Fe^{3+}$, हैं। इन केंद्रीय परमाणुओं/आयनों को **लूइस अम्ल** भी कहा जाता है।

**(ग) लिगन्ड**

उपसहसंयोजन सत्ता में केंद्रीय परमाणु/आयन से परिबद्ध आयन अथवा अणु लिगन्ड कहलाते हैं। ये सामान्य आयन हो सकते हैं जैसे $Cl^-$, छोटे अणु हो सकते हैं जैसे $H_2O$ या $NH_3$ बड़े अणु हो सकते हैं जैसे $H_2NCH_2CH_2NH_2$ या $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ अथवा बृहदणु भी हो सकते हैं जैसे प्रोटीन।

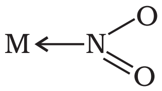
जब एक लिगन्ड, धातु आयन से एक दाता परमाणु द्वारा परिबद्ध होता है, जैसे $Cl^-$, $H_2O$ या $NH_3$, तो लिगन्ड **एकदंतुर (unidentate)** कहलाता है। जब लिगन्ड दो दाता परमाणुओं द्वारा परिबद्ध हो सकता है, जैसे $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (एथेन-1, 2-डाइऐमीन) अथवा $C_2O_4^{2-}$ (ऑक्सैलेट), तो ऐसा लिगन्ड **द्विदंतुर** और जब एक लिगन्ड में अनेक दाता परमाणु उपस्थित हों, जैसा कि $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ में हैं, तो लिगन्ड **बहुदंतुर** कहलाता है। एथिलीनडाइऐमीनटेट्रा एसीटेट आयन ($EDTA^{4-}$) एक महत्वपूर्ण षट्दंतुर (hexadentate) लिगन्ड है। यह दो नाइट्रोजन तथा चार ऑक्सीजन परमाणुओं द्वारा एक केंद्रीय धातु आयन से जुड़ सकता है।




जब एक द्विदंतुर अथवा बहुदंतुर लिगन्ड अपने दो या अधिक दाता परमाणुओं का प्रयोग एक साथ एक ही धातु आयन से आबंधन के लिए करता है, तो यह **कीलेट** (chelate) लिगन्ड कहलाता है। ऐसे बंधनकारी समूहों की संख्या लिगेन्ड की **दंतुरता** या डेन्टिसिटी (denticity) कहलाती है। ऐसे संकुल, **कीलेट संकुल** (chelate complexes) कहलाते हैं तथा ये इसी प्रकार के एकदंतुर लिगन्ड युक्त संकुलों से अधिक स्थायी होते हैं। लिगन्ड, जिसमें दो भिन्न दाता परमाणु होते हैं, और उपसह संयोजन में इनमें से कोई



© NCERT not to be republished



नाइट्रिटो-N

$M \leftarrow O - N = O$

नाइट्रिटो-O

$M \leftarrow SCN$

थायोसायनेटो

$M \leftarrow NCS$

आइसोथायोसायनेटो

भी एक भाग लेता है तो उसे **उभयदंती संलग्नी (उभदंती लिगन्ड)** कहते हैं। ऐसे लिगन्ड के उदाहरण हैं $-NO_2$ तथा $SCN^-$ आयन। $NO_2^-$ आयन केंद्रीय धातु परमाणु/आयन से या तो नाइट्रोजन द्वारा अथवा ऑक्सीजन द्वारा संयोजित हो सकता है। इसी प्रकार, $SCN^-$ आयन सल्फर अथवा नाइट्रोजन परमाणु द्वारा संयोजित हो सकता है।

### (घ) उपसहसंयोजन संख्या (Coordination Number)

एक संकुल में धातु आयन की उपसहसंयोजन संख्या (CN) उससे आबंधित लिगन्डों के उन दाता परमाणुओं की संख्या के बराबर होती है, जो सीधे धातु आयन से जुड़े हों।

उदाहरणार्थ, संकुल आयनों, $[PtCl_6]^{2-}$ तथा $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, में Pt तथा Ni की उपसहसंयोजन संख्या क्रमशः 6 तथा 4 हैं। इसी प्रकार संकुल आयनों, $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ और $[Co(en)_3]^{3+}$, में Fe और Co दोनों की समन्वय संख्या 6 है क्योंकि $C_2O_4^{2-}$ तथा en, (एथेन-1,2-डाइऐमीन) द्विदंतुर लिगन्ड हैं।

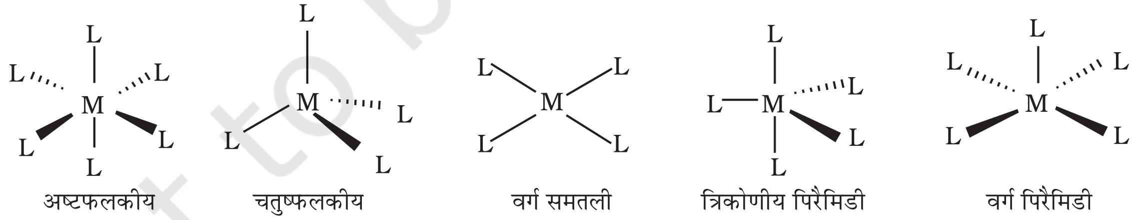
यहाँ यह जान लेना आवश्यक है कि केंद्रीय परमाणु/आयन की उपसहसंयोजन संख्या केंद्रीय परमाणु/आयन तथा लिगन्ड के मध्य बने केवल σ (सिग्मा) आबंधों की संख्या के आधार पर ही निर्धारित की जाती है। यदि लिगन्ड तथा केंद्रीय परमाणु/आयन के मध्य π (पाई) आबंध बने हों तो उन्हें नहीं गिना जाता।

### (च) समन्वय मंडल (Coordination Sphere)

केंद्रीय परमाणु/ आयन से जुड़े लिगन्डों को गुरू कोष्ठक में लिखा जाता है तथा ये सभी मिलकर **समन्वय मंडल** (coordination sphere) कहलाते हैं। आयननीय समूह गुरू कोष्ठक के बाहर लिखे जाते हैं तथा ये प्रतिआयन कहलाते हैं। उदाहरणार्थ, संकुल $K_4[Fe(CN)_6]$, में $[Fe(CN)_6]^{4-}$ समन्वय मंडल है तथा $K^+$ प्रति आयन है।

### (छ) समन्वय बहुफलक (Coordination Polyhedron)

केंद्रीय परमाणु/ आयन से सीधे जुड़े लिगन्ड परमाणुओं की दिक्स्थान व्यवस्था (spacial arrangement) को समन्वय बहुफलक कहते हैं। इनमें अष्टफलकीय, वर्ग समतलीय तथा चतुष्फलकीय मुख्य हैं। उदाहरणार्थ, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ अष्टफलकीय है, $[Ni(CO)_4]$ चतुष्फलकीय है तथा $[PtCl_4]^{2-}$ वर्ग समतलीय है। चित्र 9.1 में विभिन्न समन्वय बहुफलकों की आकृतियाँ दर्शायी गई हैं।




*चित्र 9.1– विभिन्न समन्वय बहुफलकों की आकृतियाँ–M केंद्रीय परमाणु/आयन को तथा L एकदंतुर लिगन्ड को प्रदर्शित करता है।*

### (ज) केंद्रीय परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या

एक संकुल में केंद्रीय परमाणु से जुड़े सभी लिगन्डों को यदि उनके साझे के इलेक्ट्रॉन युगलों सहित हटा लिया जाए तो केंद्रीय परमाणु पर उपस्थित आवेश को उसकी ऑक्सीकरण संख्या कहते हैं। ऑक्सीकरण संख्या को उपसहसंयोजन सत्ता के नाम में केंद्रीय परमाणु के संकेत

© NCERT not to be republished

के साथ कोष्ठक में रोमन अंक से दर्शाया जाता है। उदाहरणार्थ, $[Cu(CN)_4]^{3-}$ में कॉपर का ऑक्सीकरण अंक +1 है तथा इसे Cu(I) लिखा जाता है।

**(झ) होमोलेप्टिक तथा हेट्रोलेप्टिक संकुल (Homoleptic and Heteroleptic Complexes)**

संकुल जिनमें धातु परमाणु केवल एक प्रकार के दाता समूह से जुड़ा रहता है, उदाहरणार्थ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, होमोलेप्टिक संकुल कहलाते हैं। संकुल जिनमें धातु परमाणु एक से अधिक प्रकार के दाता सूमहों से जुड़ा रहता है, उदाहरणार्थ $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, हेट्रोलेप्टिक संकुल कहलाते हैं।

## 9.3 उपसहसंयोजन यौगिकों का नामकरण

उपसहसंयोजन रसायन में, विशेषतः समावयवों पर विचार करते समय सूत्रों व नामों को असंदिग्ध तथा सुस्पष्ट तरीके से लिखने के लिए नामकरण का बहुत महत्व है। उपसहसंयोजन सत्ता के सूत्र तथा जो नाम अपनाए गए हैं वे *इंटरनेशनल यूनियन ऑफ प्योर एंड ऐप्लाइड कैमिस्ट्री* (IUPAC) की अनुशंसाओं पर आधारित हैं।

### 9.3.1 एककेंद्रकीय उपसहसंयोजन यौगिकों के सूत्र

यौगिक का सूत्र उसके संघटन से संबंधित आधारभूत सूचना को संक्षिप्त तथा सुगम रूप से प्रकट करने का एक तरीका है। एककेंद्रकीय उपसहसंयोजन सत्ता में एक केंद्रीय धातु परमाणु होता है। सूत्र लिखते समय निम्नलिखित नियम प्रयुक्त होते हैं—

(i) सर्वप्रथम केंद्रीय परमाणु लिखा जाता है।

(ii) *तत्पश्चात* लिगन्डों को अंग्रेज़ी वर्णमाला के क्रम में लिखा जाता है। लिगन्ड की स्थिति उसके आवेश पर निर्भर नहीं करती।

(iii) बहुदंतुर लिगन्ड भी अंग्रेज़ी वर्णमाला के क्रम में लिखे जाते हैं। संकेताक्षर में लिखे हुए लिगन्ड के प्रथम अक्षर को ध्यान में रखकर वर्णमाला के क्रम में उसकी स्थिति निर्धारित की जाती है।

(iv) संपूर्ण उपसहसंयोजन सत्ता, आवेशित हो अथवा न हो, उसके सूत्र को एक गुरूकोष्ठक में लिखा जाता है। यदि लिगन्ड बहुपरमाणुक हों तो, उनके सूत्रों को कोष्ठक में लिखते हैं। संकेताक्षर में लिखे लिगन्ड को भी कोष्ठक में लिखते हैं।

(v) समन्वय मंडल धातु तथा लिगन्डों के सूत्रों के मध्य स्थान नहीं छोड़ा जाता।

(vi) जब आवेशयुक्त उपसहसंयोजन सत्ता का सूत्र बिना किसी प्रतिआयन के लिखते हैं तो उपसहसंयोजन सत्ता का आवेश गुरू कोष्ठक के बाहर दाईं ओर मूर्धांक (superscript) के रूप में लिखा जाता है जिसमें पहले आवेश की संख्या और फिर आवेश का चिह्न लिखते हैं। उदाहरणार्थ, $[Co(CN)_6]^{3-}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, आदि।

(vii) धनायन के आवेश को ऋणायन के आवेश से संतुलित किया जाता है।

**नोट–** *सन् 2004 में IUPAC ने अनुशंसा की है कि लिगन्डों को वर्णमाला के आधार पर चुनना चाहिए, आवेश के आधार पर नहीं।*

### 9.3.2 एककेंद्रकीय उपसहसंयोजन यौगिकों का नामकरण

उपसहसंयोजन यौगिकों के नाम योगात्मक नामकरण के सिद्धांत के आधार पर लिखे जाते हैं। इस प्रकार धातु के चारों ओर जुड़े समूहों को पहचानकर उनके नाम उपयुक्त गुणक सहित धातु के नाम से पूर्व सूचीबद्ध किए जाते हैं। उपसहसंयोजन यौगिकों के नामकरण में निम्नलिखित नियम प्रयुक्त होते हैं—

(i) धनायन अथवा ऋणायन दोनों में से कोई भी आवेशयुक्त उपसहसंयोजन सत्ता में सर्वप्रथम धनायन का नाम लिखा जाता है।



2022-23

(ii) केंद्रीय परमाणु/ आयन के नाम से पूर्व लिगन्डों के नाम वर्णमाला के क्रम में लिखे जाते हैं। (यह प्रक्रिया सूत्र लिखने के विपरीत है।)

(iii) ऋणावेशित लिगन्डों के नाम के अंत में – o आता है, उदासीन तथा धनावेशित लिगन्डों के नाम नहीं बदलते। कुछ अपवाद हैं, जैसे $H_2O$ के लिए एक्वा $NH_3$ के लिए ऐम्मीन, CO के लिए कार्बोनिल तथा NO के लिए नाइट्रोसिल। जब इन्हें उपसहसंयोजन सत्ता के सूत्र में लिखना होता है तो इनको कोष्ठक ( ) में लिखा जाता है।

(iv) यदि उपसहसंयोजन सत्ता में एक ही प्रकार के लिगन्ड संख्या में एक से अधिक हों तो उनकी संख्या दर्शाने के लिए उनके नाम से पूर्व डाइ, ट्राइ आदि शब्द (पद) प्रयुक्त किए जाते हैं। जब लिगन्ड के नाम में आंकिक पूर्व लग्न हो तब बिस, ट्रिस, टेट्राकिस आदि शब्द (पद) प्रयुक्त होते हैं तथा ऐसे लिगन्ड कोष्ठक में लिखे जाते हैं। उदाहरणार्थ, $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ का नाम होगा–

डाइक्लोरिडोबिस(ट्राइफ़ेनिलफॉस्फीन)निकैल (II)

(v) धनावेशित, ऋणावेशित तथा उदासीन उपसहसंयोजन सत्ता में धातु की ऑक्सीकरण अवस्था को रोमन अंकों में कोष्ठक में दर्शाते हैं।

**नोट–** *यहाँ यह ध्यान देने योग्य है कि सन् 2004 में IUPAC द्वारा की गई अनुशंसा के अनुसार ऋणावेशित लिगन्डों के नाम के अंत में -इडो (– ido) जुड़ता है, अत: क्लोरो को* ***क्लोरिडो*** *लिखते हैं।*

(vi) यदि संकुल आयन एक धनायन हो तो धातु का नाम वही लिखते हैं जो तत्व का नाम होता है। उदाहरणार्थ, धनावेशित संकुल आयन में Co को कोबाल्ट तथा Pt को प्लैटिनम कहते हैं। यदि संकुल आयन एक ऋणायन हो तो धातु के नाम के अन्त में अनुलग्न - ऐट (ate) लगाया जाता है। उदाहरणार्थ, संकुल ऋणायन $\left[Co(SCN)_4\right]^{2-}$ में Co को कोबाल्टेट कहते हैं। कुछ धातुओं के लिए उनके संकुल ऋणायनों के नाम में धातु के लेटिन नाम प्रयुक्त होते हैं, उदाहरणार्थ, Fe के लिए फेरेट।

(vii) उदासीन संकुल का नाम भी संकुल धनायन की भांति ही लिखा जाता है।

**निम्नलिखित उदाहरण उपसहसंयोजन यौगिकों की नामकरण प्रणाली स्पष्ट करते हैं–**

1. **$[Cr(NH_3)_3(H_2O)_3]Cl_3$ का नाम निम्नलिखित होगा—**

ट्राइऐम्मीनट्राइएक्वाक्रोमियम (III) क्लोराइड

*स्पष्टीकरण—* संकुल आयन गुरू कोष्ठक में है, जो एक धनायन है। अंग्रेज़ी वर्ण माला के क्रमानुसार ऐम्मीन लिगन्ड एक्वा लिगन्ड से पूर्व लिखे जाते हैं। चूँकि इसमें तीन क्लोराइड आयन हैं इसलिए संकुल आयन पर +3 आवेश होना चाहिए। (चूँकि यौगिक आवेश की दृष्टि से उदासीन है) संकुल आयन पर विद्यमान आवेश तथा लिगन्डों पर उपस्थित आवेश के आधार पर धातु की ऑक्सीकरण संख्या की गणना की जा सकती है। इस उदाहरण में सभी लिगन्ड उदासीन अणु हैं। अत: क्रोमियम का ऑक्सीकरण अंक वही होगा जो संकुल आयन पर उपस्थित आवेश है, यहाँ यह + 3 है।

**नोट–** *यहाँ यह ध्यान देने योग्य है कि धनायन व ऋणायन दोनों में एक ही प्रकार के धातु आयन हैं फिर भी इनमें धातुओं के नाम भिन्न हैं।*

2. **$[Co(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3]_2(SO_4)_3$ का नाम निम्नलिखित होगा–**

ट्रिस(एथेन-1, 2-डाइऐमीन)कोबाल्ट (III) सल्फेट

*स्पष्टीकरण—* इस अणु में सल्फेट प्रतिआयन है, क्योंकि यहाँ तीन सल्फेट आयन दो जटिल आयनों से आबंधित हैं, अत: प्रत्येक संकुल धनायन पर +3 आवेश होगा। इसके अतिरिक्त एथेन-1,2-डाइऐमीन एक उदासीन अणु है, अत: संकुल आयन में कोबाल्ट

की ऑक्सीकरण संख्या +3 ही होनी चाहिए। यह स्मरण रहे कि एक आयनिक यौगिक के नाम में कभी भी धनायनों और ऋणायनों की संख्या नहीं दर्शाई जाती।

3. **$[Ag(NH_3)_2][Ag(CN)_2]$ का नाम निम्नलिखित होगा—**
डाइऐम्मीनसिल्वर(I)डाइसायनिडोअर्जेन्टेट(I)

**उदाहरण 9.2** निम्नलिखित उपसहसंयोजन यौगिकों के सूत्र लिखिए—

(i) टेट्राऐम्मीनएक्वाक्लोरिडोकोबाल्ट(III)क्लोराइड
(ii) पोटैशियम टेट्राहाइड्रॉक्सिडोजिंकेट(II)
(iii) पोटैशियम ट्राइऑक्सैलेटोऐलुमिनेट(III)
(iv) डाइक्लोरिडोबिस(एथेन-1,2-डाइऐमीन)कोबाल्ट(III)
(v) टेट्राकार्बोनिलनिकल(0)

**हल**

(i) $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$ (iii) $K_3[Al(C_2O_4)_3]$ (v) $[Ni(CO)_4]$
(ii) $K_2[Zn(OH)_4]$ (iv) $[CoCl_2(en)_2]^+$

**उदाहरण 9.3** निम्नलिखित उपसहसंयोजन यौगिकों के IUPAC नाम लिखिए—

(i) $[Pt(NH_3)_2Cl(NO_2)]$ (iii) $[CoCl_2(en)_2]Cl$ (v) $Hg[Co(SCN)_4]$
(ii) $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (iv) $[Co(NH_3)_5(CO_3)]Cl$

**हल**

(i) डाइऐम्मीनक्लोरिडोनाइट्रिटो-N-प्लैटिनम (II)
(ii) पोटैशियम ट्राइऑक्सैलेटोक्रोमेट (III)
(iii) डाइक्लोरिडोबिस(एथेन-1, 2-डाइऐमीन)कोबाल्ट (III)क्लोराइड
(iv) पेन्टाऐम्मीनकार्बोनेटोकोबाल्ट (III) क्लोराइड
(v) मर्क्यूरी (I) टेट्राथायोसायनेटो-S-कोबाल्टेट (III)

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**9.1** निम्नलिखित उपसहसंयोजन यौगिकों के सूत्र लिखिए–

(i) टेट्राऐम्मीनडाइएक्वाकोबाल्ट (III) क्लोराइड
(ii) पोटैशियम टेट्रासायनिडोनिकैलेट (II)
(iii) ट्रिस(एथेन-1, 2-डाइऐमीन)क्रोमियम (III) क्लोराइड
(iv) ऐम्मीनब्रोमिडोक्लोरिडोनाइट्रिटो-N-प्लैटिनेट (II)
(v) डाइक्लोरोबिस(एथेन-1, 2-डाइऐमीन)प्लैटिनम (IV) नाइट्रेट
(vi) आयरन(III)हेक्सासायनिडोफेरेट(II)

**9.2** निम्नलिखित उपसहसंयोजन यौगिकों के IUPAC नाम लिखिए–

(i) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (iii) $K_3[Fe(CN)_6]$ (v) $K_2[PdCl_4]$
(ii) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (iv) $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ (vi) $[Pt(NH_3)_2Cl(NH_2CH_3)]Cl$

© NCERT not to be republished

## 9.4 उपसहसंयोजन यौगिकों में समावयवता

समावयवी ऐसे दो या इससे अधिक यौगिक होते हैं जिनके रासायनिक सूत्र समान होते हैं परंतु परमाणुओं की व्यवस्था भिन्न होती है। परमाणुओं की भिन्न व्यवस्थाओं के कारण इनके एक या अधिक भौतिक अथवा रासायनिक गुणों में भिन्नता होती है। उपसहसंयोजन यौगिकों में दो प्रमुख प्रकार की समावयवताएं ज्ञात हैं। इनमें से प्रत्येक को पुनः प्रविभाजित किया जा सकता है।

1. **त्रिविम समावयवता**

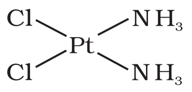
   (क) ज्यामितीय समावयवता (ख) ध्रुवण समावयवता

2. **संरचनात्मक समावयवता**

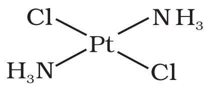
   (क) बंधनी समावयवता (ग) आयनन समावयवता
   (ख) उपसहसंयोजन समावयवता (घ) विलायकयोजन समावयवता

त्रिविमीय समावयवों के रासायनिक सूत्र व रासायनिक आबंध समान होते हैं परंतु उनकी दिक्-स्थान व्यवस्थाएं भिन्न होती हैं। संरचनात्मक समावयवों में आबंध भिन्न होते हैं। इन समावयवों का वर्णन विस्तार से नीचे किया जा रहा है।

### 9.4.1 ज्यामितीय समावयवता




समपक्ष समावयव (*cis*)

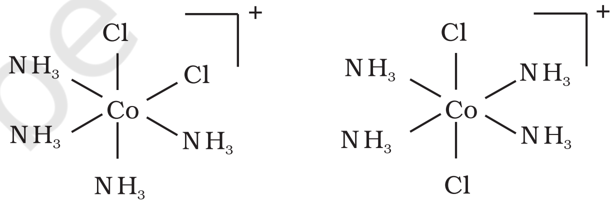



विपक्ष समावयव (*trans*)

*चित्र 9.2– $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ के ज्यामितीय समावयव (समपक्ष एवं विपक्ष)*

इस प्रकार की समावयवता हेट्रोलेप्टिक संकुलों में पाई जाती है जिनमें लिगन्डों की भिन्न ज्यामितीय व्यवस्थाएं संभव हो सकती हैं। इस प्रकार के व्यवहार के प्रमुख उदाहरण 4 व 6 उपसहसंयोजन संख्या वाले संकुलों में पाए जाते हैं। $[MX_2L_2]$ सूत्र (X तथा L एकदंतुर लिगन्ड हैं) के वर्ग समतली संकुल में दो X लिगन्ड **समपक्ष** (cis) समावयव में पास-पास जुड़े रहते हैं अथवा **विपक्ष** (trans) समावयव में एक-दूसरे के विपरीत जैसा चित्र 9.2 में दर्शाया गया है।

MABXL (जहाँ A, B, X, L एकदंतुर लिगन्ड हैं) सूत्र वाले दूसरी प्रकार के वर्ग समतलीय संकुल के तीन समावयव होंगे– दो **समपक्ष** तथा एक **विपक्ष**। आप इनकी संरचनाएं बनाने का प्रयास कर सकते हैं। इस प्रकार की समावयवता चतुष्फलकीय ज्यामिति में संभव नहीं है परंतु $[MX_2L_4]$ सूत्र वाले अष्टफलकीय संकुलों में, जिनमें दो लिगन्ड X एक-दूसरे के **समपक्ष** या **विपक्ष** हों; ऐसा व्यवहार संभव है (चित्र 9.3)।




समपक्ष समावयव विपक्ष समावयव

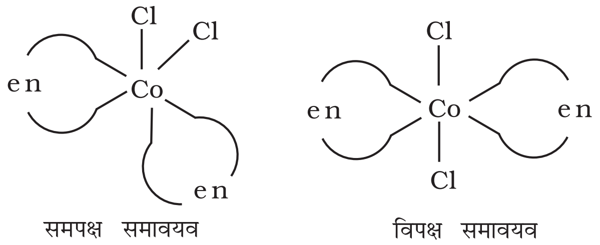
*चित्र 9.3– $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ के ज्यामितीय समावयव (समपक्ष एवं विपक्ष)*

इस प्रकार की समावयवता उन संकुलों में भी पाई जाती है जिनका सूत्र $[MX_2(L–L)_2]$ होता है तथा जिनमें द्विदंतुर लिगन्ड L–L होते हैं। उदाहरणार्थ, $[NH_2CH_2CH_2NH_2(en)]$ में (चित्र 9.4)।

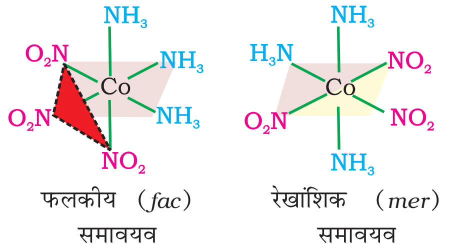
$[Ma_3b_3]$ प्रकार के अष्टफलकीय उपसहसंयोजन सत्ता जैसे $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ में एक अन्य प्रकार की ज्यामितीय समावयवता पाई जाती है। यदि एक ही लिगन्ड के तीन निकटवर्ती दाता परमाणु अष्टफलकीय फलक के कोनों पर स्थित हों तो **फलकीय** [facial, (fac)]

© NCERT not to be republished

**समावयवी** प्राप्त होते हैं। यदि ये तीन दाता परमाणु अष्टफलक के ध्रुववृत्त पर स्थित हों तो **रेखांशिक** [meridional (mer)] **समावयवी** प्राप्त होते हैं। (चित्र 9.5)।




*चित्र 9.4– $[CoCl_2(en)_2]$ के ज्यामितीय समावयव (समपक्ष एवं विपक्ष)*



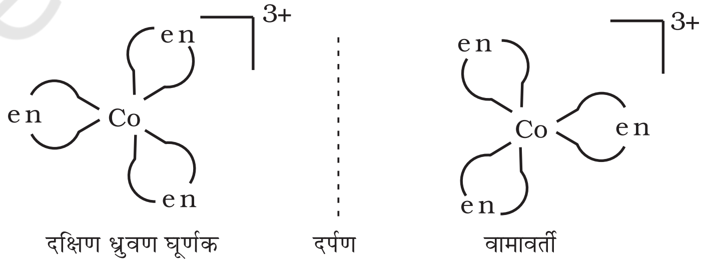

*चित्र 9.5– $Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ के फलकीय (fac) तथा रेखांशिक (mer) समावयवी*

| | |
|---|---|
| **उदाहरण 9.4** | वे चतुष्फलकीय संकुल जिनमें दो भिन्न प्रकार के एकदंतुर लिगन्ड केंद्रीय धातु आयन से जुड़े हों, ज्यामितीय समावयवता क्यों नहीं दर्शाते? |
| **हल** | चतुष्फलकीय संकुल ज्यामितीय समावयवता नहीं दर्शाते, क्योंकि इनमें केंद्रीय धातु परमाणु से जुड़े एकदंतुर लिगन्डों की सापेक्ष स्थितियाँ आपस में एक जैसी होती हैं। |

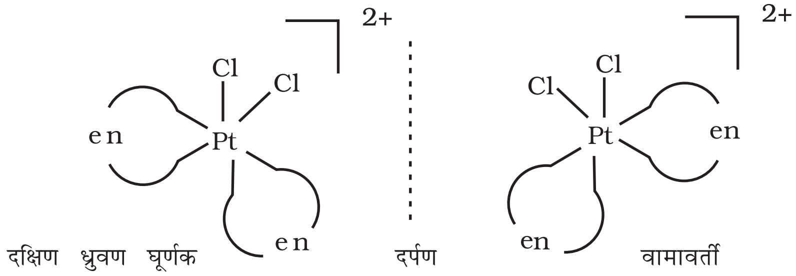
## 9.4.2 ध्रुवण समावयवता

ध्रुवण समावयव एक-दूसरे के दर्पण प्रतिबिंब होते हैं जिन्हें एक-दूसरे पर अध्यारोपित नहीं किया जा सकता। इन्हें **प्रतिबिंब रूप** या एनैन्टिओमर (enantiomers) कहते हैं। अणु अथवा आयन जो एक-दूसरे पर अध्यारोपित नहीं किए जा सकते, **काइरल** (*chiral*) कहलाते हैं। ये दो रूप दक्षिण-ध्रुवण घूर्णक (*d*) और वामावर्ती (*l*) कहलाते हैं, यह इस बात पर निर्भर करता है कि ये ध्रुवणमापी (polarimeter) में समतल ध्रुवित प्रकाश को किस दिशा में घूर्णित करते हैं (*d* दाईं तरफ़ घूर्णित करता है तथा *l* बाईं तरफ़)। प्रकाशिक समावयवता सामान्य रूप से द्विदंतुर लिगन्ड युक्त अष्टफलकीय संकुलों में पाई जाती है (चित्र 9.6)। $[PtCl_2(en)_2]^{2+}$ के समान उपसहसंयोजक समूह में केवल समपक्ष रूप प्रकाशिक समावयवता दर्शाता है (चित्र 9.7)।

*चित्र 9.6– $[Co(en)_3]^{3+}$ के ध्रुवण समावयव (d तथा l)*




*चित्र 9.7– समपक्ष, $[Pt Cl_2 (en)_2]^{2+}$ के ध्रुवण समावयव (d तथा l)*



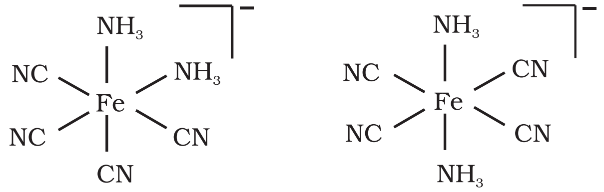



2022-23

© NCERT not to be republished

**उदाहरण 9.5** $[Fe(NH_3)_2(CN)_4]^-$ के ज्यामितीय समावयवों की संरचनाएं दर्शाइए।

**हल**



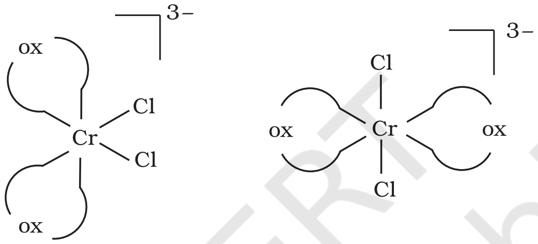

समपक्ष समावयव विपक्ष समावयव

**उदाहरण 9.6** निम्नलिखित दो उपसहसंयोजन सत्ता में से कौन-सा काइरल (ध्रुवण घूर्णक) है?

(क) **समपक्ष** $-[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$

(ख) **विपक्ष** $-[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$

**हल** ये दो उपसहसंयोजन सत्ता निम्न प्रकार से प्रदर्शित की जा सकती हैं –




(क) **समपक्ष** $[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$ (ख) **विपक्ष** $[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$

इन दोनों में से (क) समपक्ष- $[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$ काइरल (ध्रुवण घूर्णक) है।

### 9.4.3 बंधनी समावयवता

उभयदंती संलग्नी युक्त उपसहसंयोजन यौगिक में बंधनी समावयवता पाई जाती है। इस प्रकार की समावयवता का एक सरल उदाहरण है— थायोसायनेट लिगन्ड, $NCS^-$, युक्त संकुल यह लिगन्ड नाइट्रोजन द्वारा धातु से बंधित हो कर M–NCS तथा सल्फर द्वारा बंधित होकर M–SCN देता है। जॉरजेनसेन ने $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$, संकुल में इस प्रकार के व्यवहार की खोज की। संकुल, जिसमें नाइट्राइट लिगन्ड ऑक्सीजन के द्वारा (–ONO) धातु से जुड़ा रहता है, लाल रंग का होता है तथा जिसमें नाइट्राइट लिगन्ड नाइट्रोजन ($–NO_2$) के द्वारा धातु से जुड़ता है, पीले रंग का होता है।

### 9.4.4 उपसहसंयोजन समावयवता

किसी संकुल में उपस्थित भिन्न धातुओं की धनायनिक एवं ऋणायनिक उपसहसंयोजन सत्ता के मध्य लिगन्डों के अंतरपरिवर्तन से इस प्रकार की समावयवता उत्पन्न होती है। संकुल $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ इसका एक उदाहरण है, जिसमें $NH_3$ लिगन्ड $Co^{3+}$ से बंधित हैं तथा $CN^-$ लिगन्ड $Cr^{3+}$ से। इसके उपसहसंयोजन समावयव $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$ में, $NH_3$ लिगन्ड $Cr^{3+}$ से जुड़े हैं तथा $CN^-$ लिगन्ड $Co^{3+}$ से।

### 9.4.5 आयनन समावयवता

जब किसी संकुल में उसका प्रतिआयन स्वयं एक संभावित लिगन्ड हो तथा किसी लिगन्ड को प्रतिस्थापित कर सके और विस्थापित लिगन्ड प्रतिआयन बन सके, तो इस प्रकार की समावयवता उत्पन्न होती है। संकुल $[Co(NH_3)_5(SO_4)]Br$ तथा $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ आयनन समावयवता के उदाहरण हैं।



© NCERT not to be republished

### 9.4.6 विलायकयोजन समावयवता

जब जल विलायक के रूप में प्रयुक्त होता है तो इस प्रकार की समावयवता **'हाइड्रेट समावयवता'** कहलाती है। यह आयनन समावयवता के समान है। विलायकयोजन समावयवों में केवल इतना अंतर होता है कि एक समावयव में विलायक अणु धातु आयन से लिगन्ड के रूप में सीधा बंधित रहता है तथा दूसरे समावयव में विलायक अणु संकुल के क्रिस्टल जालक में मुक्त रूप से विद्यमान रहता है। इस प्रकार का एक उदाहरण है— एक्वासंकुल $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (बैंगनी) तथा इसका विलायकयोजन समावयव $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ (भूरा-हरा)।

**पाठ्यनिहित प्रश्न**

**9.3** निम्नलिखित संकुलों द्वारा प्रदर्शित समावयवता का प्रकार बतलाइए तथा इन समावयवों की संरचनाएं बनाइए।

(i) $K[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ (ii) $[Co(en)_3]Cl_3$

(iii) $[Co(NH_3)_5(NO_2)](NO_3)_2$ (iv) $[Pt(NH_3)(H_2O)Cl_2]$

**9.4** इसका प्रमाण दीजिए कि $[Co(NH_3)_5Cl]SO_4$ तथा $[Co(NH_3)_5(SO_4)]Cl$ आयनन समावय हैं।

## 9.5 उपसहसंयोजन यौगिकों में आबंधन

उपसहसंयोजक यौगिकों में आबंधन की प्रकृति का वर्णन सर्वप्रथम वर्नर ने किया था। परंतु यह सिद्धांत निम्न आधारभूत प्रश्नों का उत्तर नहीं दे सका–

(i) क्यों कुछ ही तत्वों में उपसहसंयोजन यौगिक बनाने का विशिष्ट गुण पाया जाता है?

(ii) उपसहसंयोजन यौगिकों के आबंधों में दिशात्मक गुण क्यों पाए जाते हैं?

(iii) क्यों उपसहसंयोजन यौगिकों में विशिष्ट चुंबकीय तथा ध्रुवण घूर्णक गुण पाए जाते हैं?

उपसहसंयोजन यौगिकों में आबंधन की प्रकृति को समझने के लिए अनेक प्रस्ताव दिए गए यथा संयोजकता आबंध सिद्धांत (VBT), क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत (CFT), लिगन्ड क्षेत्र सिद्धांत (LFT), आण्विक कक्षक सिद्धांत (MOT)। हम यहाँ केवल VBT तथा CFT के प्राथमिक विवेचन पर ही अपना ध्यान केंद्रित करेंगे।

### 9.5.1 संयोजकता आबंध सिद्धांत

इस सिद्धांत के अनुसार, लिगन्डों के प्रभाव में धातु परमाणु/ आयन अपने $(n-1)d$, ns, np अथवा ns, np, nd कक्षकों का उपयोग **संकरण** के लिए कर सकता है जिससे विभिन्न ज्यामितियाँ जैसे अष्टफलकीय, चतुष्फलकीय, वर्ग समतली आदि के समकक्ष कक्षक उपलब्ध हो सकें (सारणी 9.2)। ये संकरित कक्षक उन लिगन्ड कक्षकों के साथ अतिव्यापन करते हैं जो अपना इलेक्ट्रॉन युगल आबंधन के लिए इन्हें दान करते हैं। इसे निम्न उदाहरणों द्वारा स्पष्ट किया गया है।

सारणी 9.2– कक्षकों की संख्या तथा संकरणों के प्रकार

| समन्वय संख्या | संकरण का प्रकार | संकरित कक्षकों का आकाशीय वितरण |
|---|---|---|
| 4 | $sp^3$ | चतुष्फलकीय |
| 4 | $dsp^2$ | वर्ग समतली |
| 5 | $sp^3d$ | त्रिकोणीय द्विपिरैमिडी |
| 6 | $sp^3d^2$ | अष्टफलकीय |
| 6 | $d^2sp^3$ | अष्टफलकीय |

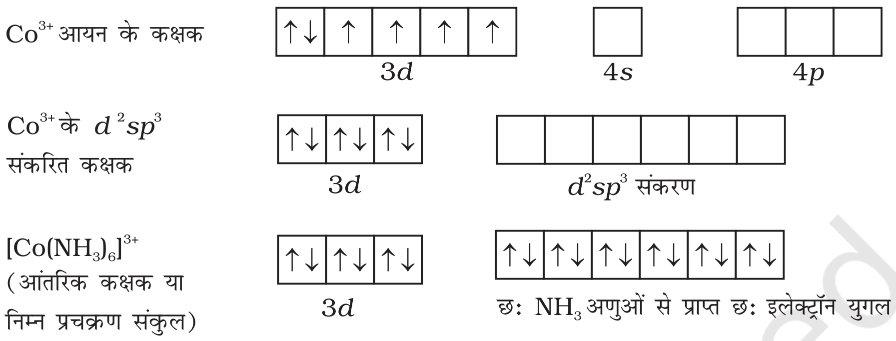


2022-23

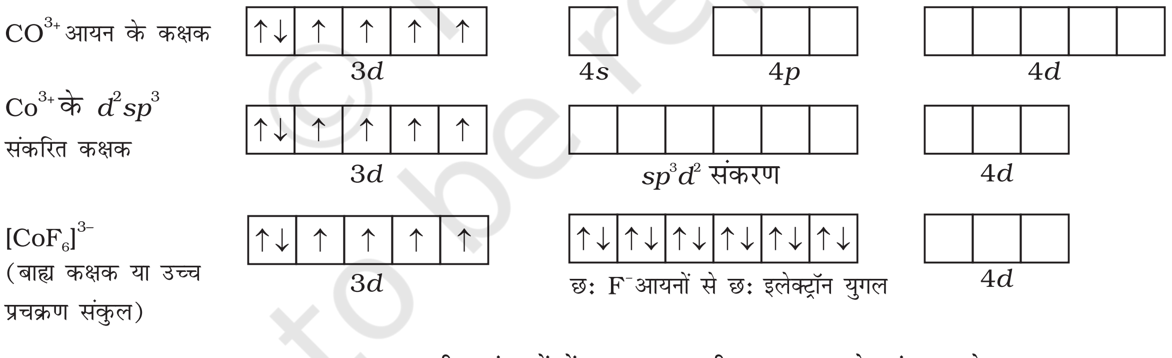
© NCERT not to be republished

संयोजकता आबंध सिद्धांत के आधार पर संकुल के चुंबकीय व्यवहार से सामान्यत: इसकी ज्यामिति का अनुमान लगाया जा सकता है।

प्रतिचुंबकीय अष्टफलकीय संकुल $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ में, कोबाल्ट आयन +3 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^6$ है। इसकी संकरण योजना निम्न प्रकार से है–




छः $NH_3$ अणुओं से प्रत्येक का एक इलेक्टॉन युगल छः संकरित कक्षकों में स्थान ग्रहण करता है। इस प्रकार संकुल की ज्यामिति अष्टफलकीय है तथा अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की अनुपस्थिति के कारण यह प्रतिचुंबकीय है। इस संकुल के निर्माण के लिए संकरण में आंतरिक $d$ कक्षक ($3d$) प्रयुक्त होते हैं, संकुल, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ **आंतरिक कक्षक संकुल** (inner orbital complex) या **निम्न प्रचक्रण संकुल** (low spin complex) या **प्रचक्रण युग्मित संकुल** (spin paired complex) कहलाता है। अनुचुंबकीय अष्टफलकीय संकुल, $[CoF_6]^{3-}$ संकरण ($sp^3d^2$) के लिए बाह्य कक्षक ($4d$ ) प्रयुक्त करता है। इसीलिए यह **बाह्य कक्षक** (outer orbital) या **उच्च प्रचक्रण** (high spin) या **प्रचक्रण मुक्त संकुल** (spin free complex) कहलाता है। इस प्रकार–




चतुष्फलकीय संकुलों में एक $s$ तथा तीन $p$ कक्षक के संकरण से चार समतुल्य कक्षक बनते हैं जो चतुष्फलकीय रूप से अभिविन्यासित होते हैं। यह $[NiCl_4]^{2-}$ के लिए नीचे दर्शाया गया है। यहाँ निकैल +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा आयन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^8$ है। इसकी संकरण योजना को अगले पृष्ठ पर चित्र में दर्शाया गया है।

प्रत्येक $Cl^-$ आयन एक इलेक्ट्रॉन युगल दान करता है। दो अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण यौगिक अनुचुंबकीय है। इसी प्रकार, $[Ni(CO)_4]$ की ज्यामिति चतुष्फलकीय परंतु प्रतिचुंबकीय है, क्योंकि निकैल शून्य ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा इसमें अयुगलित इलेक्ट्रॉन नहीं हैं।

© NCERT not to be republished

| | 3d | | | | | 4s | 4p | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Ni^{2+}$ आयन के कक्षक | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ | | | | |

| | 3d | | | | | $sp^3$ संकरण | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Ni^{2+}$ के $sp^3$ संकरित कक्षक | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ | | | | |

| | 3d | | | | | 4 $Cl^-$ से इलेक्ट्रॉनों के चार युगल | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[NiCl_4]^{2-}$ (उच्च प्रचक्रण संकुल) | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |

वर्ग समतलीय संकुलों में $dsp^2$ संकरण पाया जाता है। $[Ni(CN)_4]^{2-}$ इसका एक उदाहरण है। यहाँ निकैल +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^8$ है। इसकी संकरण योजना निम्न है–

| | 3d | | | | | 4s | 4p | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Ni^{2+}$ आयन के कक्षक | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ | | | | |

| | 3d | | | | $dsp^2$ संकरण | | | | 4p |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Ni^{2+}$ के $dsp^2$ संकरित कक्षक | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | | | | | |

| | 3d | | | | 4CN⁻ समूहों से प्राप्त इलेक्ट्रॉनों के चार युगल | | | | 4p |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (निम्न प्रचक्रण संकुल) | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | |

प्रत्येक संकरित कक्षक एक सायनाइड आयन से एक इलेक्ट्रॉन युगल प्राप्त करता है। अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की अनुपस्थिति के कारण संकुल प्रतिचुंबकीय है। यह मुख्य रूप से ध्यान देने योग्य है कि संकरित कक्षकों का वास्तविक अस्तित्व नहीं है। वास्तव में, संकरण प्रयुक्त परमाणु कक्षकों के तरंग फलन का एक गणितीय परिचालन है।

### 9.5.2 उपसहसंयोजन यौगिकों के चुंबकीय गुण

उपसहसंयोजन यौगिकों के चुंबकीय आघूर्ण का मापन चुंबकीय प्रवृत्ति (magnetic susceptibility) प्रयोगों द्वारा किया जा सकता है। इसके परिणामों का उपयोग संकुलों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या तथा संरचनाओं की जानकारी के लिए किया जा सकता है।

प्रथम संक्रमण श्रेणी के धातुओं के उपसहसंयोजन यौगिकों के चुंबकीय आँकड़ों का विवेचनात्मक अध्ययन कुछ जटिलता दर्शाता है। धातु आयनों के लिए जिनके $d$ कक्षकों में तीन तक इलेक्ट्रॉन होते हैं, जैसे $Ti^{3+}$ ($d^1$); $V^{3+}$ ($d^2$); $Cr^{3+}$ ($d^3$); इनमें $4s$ तथा $4p$ के कक्षकों के साथ अष्टफलकीय संकरण हेतु दो $d$ कक्षक उपलब्ध हैं। इन मुक्त आयनों तथा इनकी उपसहसंयोजन सत्ता का चुंबकीय व्यवहार समान होता है। जब तीन से अधिक $3d$ इलेक्ट्रॉन उपस्थित हों तो अष्टफलकीय संकरण हेतु आवश्यक $3d$ कक्षकों के युगल सीधे उपलब्ध नहीं होते (हुंड के नियमानुसार)। इस प्रकार, $d^4$ ($Cr^{2+}$, $Mn^{3+}$), $d^5$ ($Mn^{2+}$, $Fe^{3+}$), $d^6$ ($Fe^{2+}$, $Co^{3+}$) के लिए रिक्त $d$ कक्षकों के युगल केवल $3d$ इलेक्ट्रॉनों के युगलित होने से उपलब्ध होते हैं, फलस्वरूप क्रमशः दो, एक व शून्य अयुगलित इलेक्ट्रॉन बचे रहते हैं।

अनेक स्थितियों, विशेषतौर से $d^6$ युक्त आयनों के उपसहसंयोजन यौगिकों में, चुंबकीय मान उच्चतम प्रचक्रण युग्मन से मेल खाते हैं। परंतु, $d^4$ और $d^5$ स्पीशीज़ से युक्त आयनों

© NCERT not to be republished

के युक्त संकुलों में जटिलताएं पाई जाती हैं। $[Mn(CN)_6]^{3-}$ का चुंबकीय आघूर्ण दो अयुगलित इलेक्ट्रॉनों के कारण है जबकि $[MnCl_6]^{3-}$ का चुंबकीय आघूर्ण चार अयुगलित इलेक्ट्रॉनों के कारण है; $[Fe(CN)_6]^{3-}$ का चुंबकीय आघूर्ण एक अयुगलित इलेक्ट्रॉन के कारण है जबकि $[FeF_6]^{3-}$ का अनुचुंबकीय आघूर्ण पाँच अयुगलित इलेक्ट्रॉनों के लिए है। $[CoF_6]^{3-}$ चार अयुगलित इलेक्ट्रॉन युक्त अनुचुंबकीय संकुल आयन है जबकि $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ प्रतिचुंबकीय। यह असंगति संयोजकता आबंध सिद्धांत द्वारा आंतरिक कक्षक तथा बाह्य कक्षक संकुलों के बनने के आधार पर स्पष्ट की जा सकती है। $[Mn(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ तथा $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ आंतरिक कक्षक संकुल हैं तथा प्रत्येक में धातु की संकरण अवस्था $d^2sp^3$ है। इनमें पहले दो संकुल अनुचुंबकीय तथा तीसरा प्रतिचुंबकीय है। दूसरी ओर $[MnCl_6]^{3-}$, $[FeF_6]^{3-}$ तथा $[CoF_6]^{3-}$ बाह्य कक्षक संकुल हैं जिनमें धातु की संकरण अवस्था $sp^3d^2$ है और इनकी अनुचुंबकीय प्रकृति क्रमशः चार, पाँच और चार अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण है।

**उदाहरण 9.7** $[MnBr_4]^{2-}$ के 'केवल-प्रचक्रण' चुंबकीय आघूर्ण का मान 5.9 BM है। संकुल आयन की ज्यामिति बतलाइए।

**हल** चूँकि संकुल आयन में $Mn^{2+}$ आयन की समन्वय संख्या 4 है, अतः यह या तो चतुष्फलकीय ($sp^3$ संकरण) या वर्गसमतल ($dsp^2$ संकरण) होगा। परंतु इस संकुल आयन का चुंबकीय आघूर्ण 5.9 BM है अतः $d$ कक्षकों में पाँच अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण इसकी आकृति चतुष्फलकीय होनी चाहिए न कि वर्ग समतलीय।

### 9.5.3 संयोजकता आबंध सिद्धांत की सीमाएं

यद्यपि संयोजकता आबंध सिद्धांत (VBT), उपसहसंयोजन यौगिकों के बनने तथा उनकी संरचनाओं एवं चुंबकीय व्यवहार का व्यापक स्तर पर स्पष्टीकरण देता है, फिर भी इसमें निम्नलिखित कमियाँ हैं –

(i) इसमें अनेक प्रकार के पूर्वानुमान हैं।
(ii) यह चुंबकीय आँकड़ों की कोई मात्रात्मक व्याख्या नहीं देता।
(iii) यह उपसहसंयोजन यौगिकों द्वारा दर्शाए गए रंगों का स्पष्टीकरण नहीं देता।
(iv) यह उपसहसंयोजन यौगिकों के ऊष्मागतिकीय और गतिक स्थायित्व की कोई भी मात्रात्मक व्याख्या नहीं करता।
(v) यह 4 समन्वयी संकुलों के लिए चतुष्फलकीय तथा वर्गसमतल संरचनाओं का सही अनुमान नहीं लगा पाता।
(vi) यह दुर्बल तथा प्रबल लिगन्डों के मध्य विभेद नहीं करता।

### 9.5.4 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत (CFT) एक स्थिर वैद्युत मॉडल है जिसके अनुसार धातु-लिगन्ड आबंध आयनिक होते हैं जो केवल धातु आयन तथा लिगन्ड के मध्य स्थिरवैद्युत अन्योन्य क्रियाओं द्वारा उत्पन्न होते हैं। ऋणावेशित लिगन्डों को एक बिंदु आवेश के रूप में एवं उदासीन लिगन्डों को बिंदु द्विध्रुवों के रूप में माना जाता है। किसी विलगित गैसीय धातु परमाणु/ आयन के पाँचों $d$-कक्षकों की ऊर्जा का मान बराबर होता है अर्थात ये अपभ्रष्ट (degenerate) अवस्था में होते हैं। यह अपभ्रष्ट अवस्था तब तक बनी रहती है जब तक कि धातु परमाणु/ आयन के चारों ओर ऋणावेशों का एक गोलीयतः सममित क्षेत्र रहता है। परंतु किसी संकुल में जब यह ऋणावेशित क्षेत्र लिगन्डों के कारण (या तो ऋणायन या किसी द्विध्रुवीय अणु के



© NCERT not to be republished

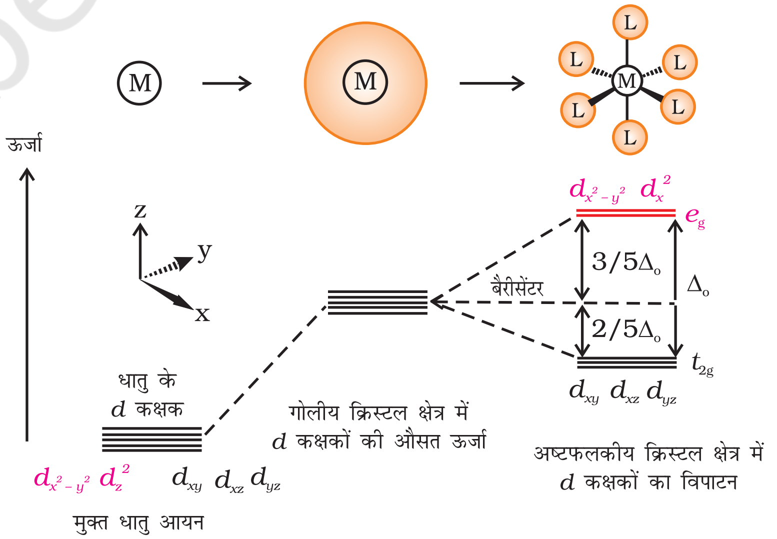
ऋणात्मक भाग जैसे $NH_3$ या $H_2O$) होता है तो असममित हो जाता है और $d$ कक्षकों की समभ्रंश अवस्था (degeneracy) समाप्त हो जाती है। इसके परिणामस्वरूप $d$ कक्षकों का विपाटन हो जाता है। यह विपाटन (splitting) क्रिस्टल क्षेत्र की प्रकृति पर निर्भर करता है। हम यहाँ विभिन्न क्रिस्टल क्षेत्रों में विपाटन को स्पष्ट करेंगे।

### (क) अष्टफलकीय उपसहसंयोजन समूहों में क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन

एक अष्टफलकीय उपसहसंयोजन सत्ता, जिसमें धातु परमाणु/आयन छः लिगन्डों द्वारा घिरा रहता है, में धातु के $d$ कक्षकों के इलेक्ट्रॉनों तथा लिगन्डों के इलेक्ट्रॉनों (या ऋणावेश) के मध्य प्रतिकर्षण होता है। जब धातु का $d$ कक्षक लिगन्ड से दूर न होकर सीधा निर्दिष्ट होता है तो प्रतिकर्षण अधिक होता है। इस प्रकार $d_{x^2-y^2}$ तथा $d_{z^2}$ कक्षक, जो लिगन्ड की दिशा वाले अक्षों पर हैं, अधिक प्रतिकर्षण अनुभव करते हैं तथा उनकी ऊर्जा में वृद्धि हो जाती है एवं $d_{xy}$, $d_{yz}$ और $d_{xz}$ कक्षक, जो अक्षों के मध्य निर्दिष्ट होते हैं, की ऊर्जा गोलीय क्रिस्टल क्षेत्र की औसत ऊर्जा की तुलना में घट जाती है। इस प्रकार अष्टफलकीय संकुल में लिगन्ड इलेक्ट्रॉन-धातु इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षणों के कारण $d$ कक्षकों की अपभ्रष्टता (degeneracy) हट जाती है तथा तीन निम्न ऊर्जा वाले, $t_{2g}$ कक्षकों तथा दो उच्च ऊर्जा वाले, $e_g$ कक्षकों के दो समुच्चय बनते हैं। इस प्रकार समान ऊर्जा वाले कक्षकों का, लिगन्डों की निश्चित ज्यामिति में उपस्थिति से दो समुच्चयों में विपाटन **क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन** (crystal field splitting) कहलाता है तथा समुच्चयों की ऊर्जा के अंतर को $\Delta_o$ (यहाँ o अधोलिखित अष्टफलक (octahedral) के लिए है) से दर्शाते हैं (चित्र 9.8)। इस प्रकार दो $e_g$ कक्षकों की ऊर्जा में $(3/5)\ \Delta_o$ के बराबर वृद्धि होती है तथा तीन $t_{2g}$ कक्षकों की ऊर्जा में $(2/5)\Delta_o$ के बराबर कमी आती है।

क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन, $\Delta_o$ लिगन्ड तथा धातु आयन पर विद्यमान आवेश से उत्पन्न क्षेत्र पर निर्भर करता है। कुछ लिगन्ड प्रबल क्षेत्र उत्पन्न कर सकते हैं तथा ऐसी स्थिति में विपाटन अधिक होता है जबकि अन्य, दुर्बल क्षेत्र उत्पन्न करते हैं जिसके फलस्वरूप $d$ कक्षकों का विपाटन कम होता है। सामान्यतः लिगन्डों को उनके बढ़ती हुई क्षेत्र प्रबलता के क्रम में एक श्रेणी में निम्नानुसार व्यवस्थित किया जा सकता है—

$$I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < S^{2-} < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < edta^{4-} < NH_3 < en < CN^- < CO$$




*चित्र 9.8– अष्टफलकीय क्रिस्टल क्षेत्र में d कक्षकों का विपाटन*

इस प्रकार की श्रेणी **स्पेक्ट्रमी रासायनिक श्रेणी** (spectrochemical series) कहलाती है। यह विभिन्न लिगन्डों के साथ बने संकुलों द्वारा प्रकाश के अवशोषण पर आधारित प्रायोगिक तथ्यों द्वारा निर्धारित श्रेणी है। आइए, हम अष्टफलकीय उपसहसंयोजन सत्ता में उपस्थित धातु आयन के $d$ कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों के वितरण को समझें। स्पष्टतः, $d$ इलेक्ट्रॉन निम्न ऊर्जा वाले किसी एक $t_{2g}$ कक्षक में जाएगा। $d^2$ तथा $d^3$ उपसहसंयोजन सत्ता में, हुंड के नियमानुसार $d$ इलेक्ट्रॉन $t_{2g}$ कक्षकों में अयुगलित रहते हैं। $d^4$ आयनों के लिए, इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के प्रारूप की दो संभावनाएं हैं– (i) चतुर्थ इलेक्ट्रॉन $t_{2g}$ कक्षकों में पहले से विद्यमान इलेक्ट्रॉन के साथ युगलित हो सकता है या (ii) यह $e_g$ स्तर में स्थान ग्रहण कर, युग्मन ऊर्जा के व्यय से बचता है। इनमें से कौन सी संभावना बनती है यह क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन, $\Delta_o$ तथा युग्मन ऊर्जा P(P एक कक्षक में इलेक्ट्रॉन युग्मन के लिए आवश्यक ऊर्जा है।) के तुलनात्मक परिमाण पर निर्भर करता है।

निम्नलिखित दो विकल्प हैं–

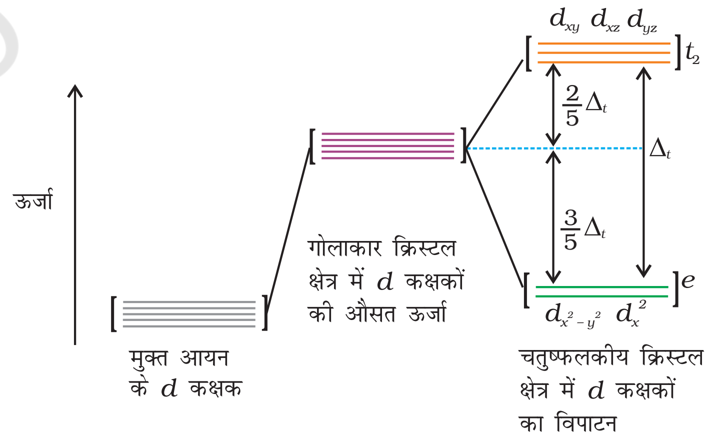
(i) यदि $\Delta_o < P$, हो तो चौथा इलेक्ट्रॉन किसी एक $e_g$ कक्षक में जायेगा तथा अभिविन्यास $t_{2g}^3 e_g^1$ प्राप्त होगा। लिगन्ड जिनके लिए $\Delta_o < P$ होता है, **दुर्बल क्षेत्र लिगन्ड** कहलाते हैं और ये उच्च प्रक्रण (high spin) संकुल बनाते हैं।

(ii) यदि $\Delta_o > P$ हो तो, यह ऊर्जा की दृष्टि से अधिक अनुकूल होता है, अतः चौथा इलेक्ट्रॉन किसी एक $t_{2g}$ कक्षक में जाएगा जिससे इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $t_{2g}^4 e_g^0$ प्राप्त होगा। लिगन्ड जो इस प्रकार का प्रभाव उत्पन्न करते हैं **प्रबल क्षेत्र लिगन्ड** (strong field ligands) कहलाते हैं तथा ये निम्न प्रचक्रण संकुल बनाते हैं।

गणनाएं दर्शाती हैं कि $d^4$ से $d^7$ वाली उपसहसंयोजन सत्ता दुर्बल क्षेत्र संकुलों की अपेक्षा प्रबल क्षेत्र में अधिक स्थायी होते हैं।

### (ख) चतुष्फलकीय उपसहसंयोजन समूहों में क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन

चतुष्फलकीय सहसंयोजन सत्ता के विरचन में, $d$ कक्षकों का विपाटन अष्टफलकीय से उलटा (चित्र 9.9) तथा कम होता है। समान धातु, समान लिगन्डों तथा समान धातु-लिगन्ड दूरी के लिए, यह दिखाया जा सकता है कि $\Delta_t = 4/9\,\Delta_0$, अतः कक्षकों की विपाटन ऊर्जा इतनी अधिक नहीं होती जो इलेक्ट्रॉनों को युग्मन के लिए बाध्य करे। इसीलिए, निम्न प्रचक्रण (low spin) विन्यास विरले ही देखा जाता है। 'g' सब्सक्रिप्ट का उपयोग अष्टफलकीय एवं वर्ग समतली संकुलों में करते हैं जिनमें समरूपता केन्द्र होता है। चूँकि चतुष्फलकीय संकुलों में समरूपता केन्द्र नहीं होता अतः ऊर्जा स्तर में 'g' सब्सक्रिप्ट का उपयोग नहीं करते।




*चित्र 9.9– चतुष्फलकीय क्रिस्टल क्षेत्र में $d$ कक्षकों का विपाटन*

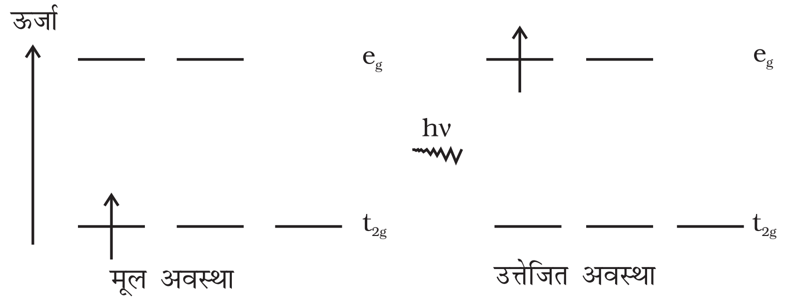
## 9.5.5 उपसहसंयोजन यौगिकों में रंग

इससे पहले के एकक में हमने पढ़ा कि संक्रमण धातुओं के संकुलों की एक विशेषता उनके रंगों का विस्तृत परास है। इसका अर्थ है कि जब श्वेत प्रकाश प्रतिदर्श (Sample) में से होकर बाहर निकलता है तो ये उसका कुछ भाग अवशोषित कर लेते हैं अतः बाहर निकलने वाला प्रकाश अब श्वेत नहीं रहता। संकुल का रंग वह दिखाई देता है जो उसके द्वारा अवशोषित रंग का पूरक होता है। पूरक रंग अवशेष तरंग दैर्घ्य द्वारा उत्पन्न होता है। यदि संकुल हरा रंग अवशोषित करता है, तो यह लाल दिखाई पड़ता है। सारणी 9.3 में विभिन्न अवशोषित तरंगदैर्घ्य (वेवलेंथ) तथा प्रेक्षित रंग के मध्य संबंध दर्शाया गया है।

**सारणी 9.3– कुछ उपसहसंयोजन सत्ताओं के प्रेक्षित रंग तथा अवशोषित प्रकाश तरंगदैर्घ्य के बीच संबंध**

| उपसहसंयोजक समूह | अवशोषित प्रकाश का तरंगदैर्घ्य (nm) | अवशोषित प्रकाश का रंग | | उपसहसंयोजक समूह का रंग | |
|---|---|---|---|---|---|
| $[Co(NH_3)_5Cl^{2+}$ | 535 | पीला | | बैंगनी | |
| $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ | 500 | नीला-हरा | | लाल | |
| $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ | 475 | नीला | | पीला-नारंगी | |
| $[Co(CN)_6]^{3-}$ | 310 | पराबैंगनी | दृश्य प्रक्षेत्र नहीं है | हल्का पीला | |
| $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ | 600 | लाल | | नीला | |
| $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ | 498 | नीला-हरा | | नील लोहित | |

उपसहसंयोजन यौगिकों में रंगों की व्याख्या क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर सहज ही की जा सकती है। संकुल $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ का उदाहरण लें जो बैंगनी रंग का है। यह एक अष्टफलकीय संकुल है जिसमें धातु के $d$ कक्षक का एक इलेक्ट्रॉन ($Ti^{3+}$ एक $3d^1$ निकाय खाली है) संकुल की निम्नतम ऊर्जा अवस्था में $t_{2g}$ कक्षक में है। इस इलेक्ट्रॉन के लिए उपलब्ध इससे अगली उच्च अवस्था रिक्त $e_g$ कक्षक है। यदि संकुल पीले-हरे क्षेत्र की ऊर्जा के संगत प्रकाश का अवशोषण करे तो इलेक्ट्रॉन $t_{2g}$ स्तर से $e_g$ स्तर पर उत्तेजित हो जाता है $\left(t_{2g}^1 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^0 e_g^1\right)$। इसके फलस्वरूप संकुल बैंगनी दिखाई देता है (चित्र 9.10)। क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत यह मानता है कि उपसहसंयोजन यौगिकों का रंग इलेक्ट्रॉन के $d$-$d$ संक्रमण (Transition) के कारण होता है।




*चित्र 9.10– $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ में एक इलेक्ट्रॉन का संक्रमण (Transition)*

यह ध्यान देना महत्वपूर्ण है कि लिगन्ड की अनुपस्थिति में, क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन नहीं होता, अतः पदार्थ रंगहीन होता है। उदाहरणार्थ, $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ को गरम करने पर इसमें

© NCERT not to be republished



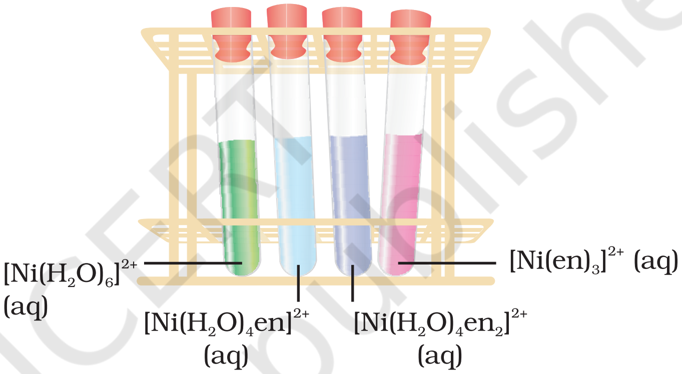
2022-23

से जल निकल जाने के कारण यह रंगहीन हो जाता है। इसी प्रकार अजलीय $CuSO_4$ श्वेत होता है परंतु $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ नीले रंग का होता है। संकुल के रंग पर लिगन्ड के प्रभाव को $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ के उदाहरण द्वारा दर्शाया जा सकता है। जो निकैल (II) क्लोराइड को जल में विलेय करने पर बनता है। यदि इसमें धीरे-धीरे द्विदंतुर लिगन्ड, एथेन-1, 2-डाइऐमीन (en) को आणविक अनुपातों, en:Ni, 1:1, 2:1, 3:1, में मिलाया जाए तो निम्नलिखित अभिक्रियाएं तथा उनसे संबधित रंग परिवर्तन होते हैं। इस शृंखला को चित्र 9.11 में दर्शाया गया है–

$$\underset{\text{हरा}}{[Ni(H_2O)_6]^{2+}(aq)} + en(aq) \rightarrow \underset{\text{हल्का नीला}}{[Ni(H_2O)_4(en)]^{2+}(aq)} + 2H_2O$$

$$[Ni(H_2O)_4(en)]^{2+}(aq) + en(aq) \rightarrow \underset{\text{नीला/नीललोहित}}{[Ni(H_2O)_2(en)_2]^{2+}(aq)} + 2H_2O$$

$$[Ni(H_2O)_2(en)_2]^{2+}(aq) + en(aq) \rightarrow \underset{\text{बैंगनी}}{[Ni(en)_3]^{2+}(aq)} + 2H_2O$$



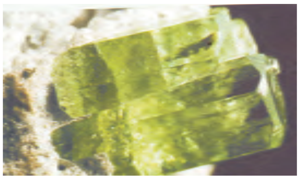

*चित्र 9.11– निकैल (II) संकुलों के जलीय विलयन जिनमें एथेन-1,2-डाइऐमीन लिगन्ड बढ़ते हुए अनुपात में है।*

## कुछ रत्नों के रंग

संक्रमण धातु आयन के *d* कक्षकों के बीच इलेक्ट्रॉनों के संक्रमण से रंग का उत्पन्न होना हमारे दैनिक जीवन में अक्सर दिखाई पड़ता है। माणिक्य (Ruby) (चित्र 9.12 क), लगभग 0.5-1% $Cr^{3+}$ आयन ($d^3$) युक्त एलुमिनियम ऑक्साइड ($Al_2O_3$) है जिसमें $Al^{3+}$ के स्थान पर $Cr^{3+}$ आयन कहीं-कहीं बेतरतीब स्थित रहते हैं। हम इन्हें ऐलुमिना के जालक में समावेष्टित अष्टफलकीय क्रोमियम (III) संकुल के रूप में देख सकते हैं। इन केंद्रों पर *d-d* संक्रमण के कारण माणिक्य में रंग उत्पन्न होता है।

पन्ना (emerald) (चित्र 9.12 ख) में, $Cr^{3+}$आयन खनिज बैरिल ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) में अष्टफलकीय स्थानों पर स्थित रहते हैं। माणिक्य का पीला-लाल तथा नीला अवशोषण-बैंड। उच्चतर तरंगदैर्ध्य की ओर विस्थापित हो जाता है। इसके कारण पन्ने से हरे रंग के क्षेत्र वाला प्रकाश प्रसारित होता है।

(क)



(ख)

*चित्र 9.12– (क) माणिक्य– यह रत्न मोगोक (म्याँमार) से प्राप्त संगमरमर में पाया गया; (ख) पन्ना– यह रत्न कोलंबिया के म्यूज़ो (Muzo) में पाया गया।*

© NCERT not to be republished

### 9.5.6 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत की सीमाएं

क्रिस्टल क्षेत्र मॉडल के द्वारा उपसहसंयोजन यौगिकों के बनने, उनकी संरचना, रंग तथा चुंबकीय गुणों को काफ़ी हद तक सफलतापूर्वक समझाया जा सकता है, परंतु इन अवधारणाओं से कि लिगन्ड बिंदु आवेश हैं, ऐसा प्रतीत होता है कि ऋणायन लिगन्ड द्वारा $d$ कक्षकों का विपाटन सर्वाधिक होना चाहिए। जबकि ऋणायन लिगन्ड वास्तव में स्पेक्ट्रोरासायनिक श्रेणी के निचले सिरे पर आते हैं। इसके अतिरिक्त यह सिद्धांत लिगन्ड तथा केंद्रीय परमाणु के मध्य आबंध की सहसंयोजक प्रवृत्ति का संज्ञान नहीं लेता। ये CFT की कुछ कमज़ोरियाँ हैं जिन्हें लिगन्ड क्षेत्र सिद्धांत (LFT) तथा आण्विक कक्षक सिद्धांत (MOT) द्वारा समझाया जा सकता है। परंतु यह इस पुस्तक की सीमा के बाहर है।

**पाठ्यनिहित प्रश्न**

**9.5** संयोजकता आबंध सिद्धांत के आधार पर समझाइए कि वर्ग समतलीय संरचना वाला $[Ni(CN)_4]^{2-}$ आयन प्रतिचुंबकीय है तथा चतुष्फलकीय ज्यामिति वाला $[NiCl_4]^{2-}$ आयन अनुचुंबकीय है।

**9.6** $[NiCl_4]^{2-}$ अनुचुंबकीय है जबकि $[Ni(CO)_4]$ प्रतिचुंबकीय है यद्यपि दोनों चतुष्फलकीय है। क्यों?

**9.7** $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ प्रबल अनुचुंबकीय है जबकि $[Fe(CN)_6]^{3-}$ दुर्बल अनुचुंबकीय। समझाइए।

**9.8** समझाइए कि $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ एक आंतरिक कक्षक संकुल है जबकि $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ एक बाह्य कक्षक संकुल है।

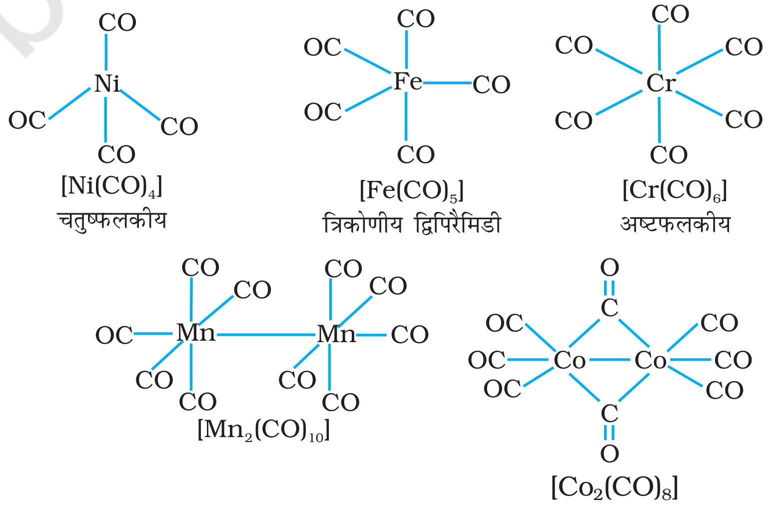
**9.9** वर्ग समतली $[Pt(CN)_4]^{2-}$ आयन में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या बतलाइए।

**9.10** क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत को प्रयुक्त करते हुए समझाइए कि कैसे हेक्साएक्वा मैंगनीज (II) आयन में पाँच अयुगलित इलैक्ट्रॉन हैं जबकि हेक्सासायनो आयन में केवल एक ही अयुगलित इलेक्ट्रॉन हैं।

## 9.6 धातु कार्बोनिलो में आबंधन

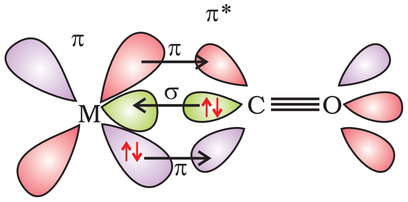
होमोलेप्टिक कार्बोनिल (यौगिक जिनमें केवल कार्बोनिल लिगन्ड हों) अधिकतर संक्रमण धातुओं द्वारा निर्मित होते हैं। इन कार्बोनिलों की संरचनाएं सरल तथा सुस्पष्ट होती हैं। टेट्राकार्बोनिलनिकैल (0) चतुष्फलकीय है, पेन्टाकार्बोनिल आयरन (0) त्रिकोणीय द्विपिरैमिडी है, जबकि हेक्साकार्बोनिलक्रोमियम (0) अष्टफलकीय है।

डेकाकार्बोनिलडाइमैंगनीज (0) दो वर्ग पिरैमिडी $Mn(CO)_5$ इकाइयों से बना है जो Mn – Mn आबंध से जुड़ी रहती हैं। ऑक्टाकार्बोनिलडाइकोबाल्ट (0) में दो Co – Co आबंधों में प्रत्येक के मध्य एक CO समूह सेतु के रूप में रहता है। (चित्र 9.13)।




*चित्र 9.13– कुछ प्रतिनिधिक होमोलेप्टिक धातु कार्बोनिलों की संरचनाएं।*

© NCERT not to be republished




*चित्र 9.14– कार्बोनिल संकुल में सहक्रियाशीलता आबंधन अन्योन्यक्रिया का उदाहरण।*

धातु कार्बोनिलों के धातु-कार्बन आबंध में $\sigma$ तथा $\pi$ दोनों के गुण पाए जाते हैं। M–C $\sigma$ आबंध कार्बोनिल समूह के कार्बन पर उपस्थित इलेक्ट्रॉन युगल को धातु के रिक्त कक्षक में दान करने से बनता है। M–C $\pi$ आबंध धातु के पूरित $d$ कक्षकों में से एक इलेक्ट्रॉन युगल को कार्बन मोनोक्साइड के रिक्त प्रतिआबंधन $\pi^*$ कक्षक में दान करने से बनता है। धातु से लिगन्ड का आबंध एक सहक्रियाशीलता का प्रभाव उत्पन्न करता है जो CO व धातु के मध्य आबंध को मज़बूत बनाता है (चित्र 9.14)।

## 9.7 उपसहसंयोजन यौगिकों का महत्व तथा अनुप्रयोग

उपसहसंयोजन यौगिक बहुत महत्व के हैं। ये यौगिक खनिजों, पेड़-पौधों व जीव जगत में व्यापक रूप से पाए जाते हैं तथा विश्लेषणात्मक रसायन, धातुकर्म, जैविक प्रणालियों, उद्योगों तथा औषध के क्षेत्र में इनकी महत्वपूर्ण भूमिकाएं हैं। इनका वर्णन नीचे किया गया है–

- गुणात्मक (qualitative) तथा मात्रात्मक (quantative) रासायनिक विश्लेषणों में उपसहसंयोजन यौगिकों के अनेक उपयोग हैं। अनेक परिचित रंगीन अभिक्रियाएं जिनमें धातु आयनों के साथ अनेक लिगन्डों (विशेष रूप से कीलेट लिगन्ड) की उपसहसंयोजन सत्ता बनने के कारण रंग उत्पन्न होता है। चिरसम्मत (classical) तथा यांत्रिक (instrumental) विधियों द्वारा धातु आयनों की पहचान व उनके मात्रात्मक आकलन का आधार हैं। ऐसे अभिकर्मकों के उदाहरण हैं— EDTA, DMG (डाइमेथिल ग्लाईऑक्सीम), $\alpha$-नाइट्रोसो-$\beta$-नेफ़्थॉल, क्यूपफेरॉन आदि।

- जल की कठोरता का आकलन $Na_2EDTA$ के साथ अनुमापन द्वारा किया जाता है। $Ca^{2+}$ व $Mg^{2+}$ आयन EDTA के साथ स्थायी संकुल बनाते हैं। इन आयनों का चयनात्मक आकलन किया जा सकता है क्योंकि कैल्सियम तथा मैग्नीशियम के संकुलों के स्थायित्व स्थिरांक में अंतर होता है।

- धातुओं की कुछ प्रमुख निष्कर्षण विधियों में जैसे सिल्वर तथा गोल्ड के लिए संकुल विरचन का उपयोग होता है। उदाहरणार्थ, ऑक्सीजन तथा जल की उपस्थिति में गोल्ड, सायनाइड आयन से संयोजित होकर जलीय विलयन में सहसंयोजन सत्ता, $[Au(CN)_2]^-$ बनाता है। इस विलयन में जिंक मिलाकर गोल्ड को पृथक किया जा सकता है (एकक 6)।

- इसी प्रकार से धातुओं का शुद्धिकरण उनके संकुल बनाकर तथा उसे पुनः विघटित करके किया जा सकता है। उदाहरणार्थ, अशुद्ध निकैल को $[Ni(CO)_4]$ में परिवर्तित किया जाता है तथा इसे अपघटित कर शुद्ध निकैल प्राप्त कर लेते हैं।

- उपसहसंयोजन यौगिक जैव तंत्र में बहुत ही महत्वपूर्ण हैं। प्रकाश संश्लेषण के लिए उत्तरदायी वर्णक, क्लोरोफिल, मैग्नीशियम का उपसहसंयोजन यौगिक है। रक्त का लाल वर्णक हीमोग्लोबीन, जो कि ऑक्सीजन का वाहक है, आयरन का एक उपसहसंयोजन यौगिक है। विटामिन $B_{12}$ सायनाकोबालऐमीन, प्रतिप्रणाली अरक्तता कारक (anti-pernicious anaemia factor), कोबाल्ट का एक उपसहसंयोजन यौगिक है। जैविक महत्व के अन्य धातु आयन युक्त उपसहसंयोजन यौगिक जैसे— कार्बोक्सीपेप्टिडेज-A (carboxypeptidase A) तथा कार्बोनिक एनहाइड्रेज (carbonic anhydrase) (जैव प्रणाली के उत्प्रेरक) एन्जाइम हैं।



© NCERT not to be republished

- अनेक औद्योगिक प्रक्रमों में उपसहसंयोजन यौगिकों का उपयोग उत्प्रेरकों के रूप में किया जाता है। उदाहरणार्थ, रोडियम संकुल, $[(Ph_3P)_3RhCl]$, एक विल्किन्सन उत्प्रेरक है, जो एल्कीनों के हाइड्रोजनीकरण में उपयोग में आता है।
- वस्तुओं पर सिल्वर और गोल्ड का वैद्युत लेपन धातु आयनों के विलयन से करने की अपेक्षा उनके संकुल आयनों $[Ag(CN)_2]^-$ तथा $[Au(CN)_2]^-$ के विलयन से करने पर लेपन कहीं अधिक एकसार व चिकना होता है।
- श्याम-श्वेत फ़ोटोग्राफी में, विकसित की हुई फ़िल्म का स्थायीकरण (fixation) हाइपो विलयन में धोकर किया जाता है, जो अनअपघटित AgBr से संकुल आयन, $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ बनाकर जल में घोल लेता है।
- औषध रसायन में कीलेट चिकित्सा के उपयोग में अभिरुचि बढ़ रही है। इसका एक उदाहरण है– पौधे/जीव जंतु निकायों में विषैले अनुपात में विद्यमान धातुओं के द्वारा उत्पन्न समस्याओं का उपचार। इस प्रकार कॉपर तथा आयरन की अधिकता को D-पेनिसिलऐमीन तथा डेसफेरीऑक्सिम B लीगन्डों के साथ उपसहसंयोजन यौगिक बनाकर दूर किया जाता है। EDTA को लेड की विषाक्तता के उपचार में प्रयुक्त किया जाता है। प्लेटिनम के कुछ उपसहसंयोजन यौगिक ट्यूमर वृद्धि को प्रभावी रूप से रोकते हैं। उदाहरण हैं– समपक्ष-प्लेटिन (*cis*-platin) तथा संबंधित यौगिक।

## सारांश

**उपसहसंयोजन यौगिकों का रसायन, आधुनिक** अकार्बनिक रसायनशास्त्र का एक महत्वपूर्ण एवं चुनौतीपूर्ण क्षेत्र है। पिछले पचास वर्षों में इस क्षेत्र में हुए विकास के फलस्वरूप आबंधन के मॉडल तथा आण्विक संरचनाओं के विषय में नई अवधारणाएं विकसित हुईं, **रासायनिक उद्योग** के क्षेत्रों में विलक्षण भेदन तथा जैव प्रणालियों में कार्य करने वाले क्रांतिक घटकों में महत्वपूर्ण अंत: दृष्टि प्राप्त हुई है।

उपसहसंयोजन यौगिकों के विरचन, अभिक्रियाएं, संरचनाएं एवं आबंधन को समझाने के लिए सर्वप्रथम **ए. वर्नर** द्वारा प्रयास किया गया। उनके सिद्धांत के अनुसार, उपसहसंयोजन यौगिकों में विद्यमान धातु परमाणु / आयन दो प्रकार की संयोजकताओं (प्राथमिक संयोजकता तथा द्वितीयक संयोजकता) का उपयोग करते हैं। रसायन विज्ञान की आधुनिक भाषा में इन संयोजकताओं को क्रमश: आयनीकृत (आयनिक) तथा अनायनीकृत (सहसंयोजक) आबंध कहते हैं। समावयवता के गुण का उपयोग करते हुए, वर्नर ने अनेक उपसहसंयोजन समूहों की ज्यामितीय आकृतियों के बारे में भविष्यवाणियाँ की।

**संयोजकता आबंध सिद्धांत (VBT)** उपसहसंयोजन यौगिकों के बनाने, चुंबकीय व्यवहार तथा ज्यामितीय आकृतियों का सफलतापूर्वक यथोचित स्पष्टीकरण देता है। फिर भी यह सिद्धांत, उपसहसंयोजन यौगिकों के चुंबकीय व्यवहार की मात्रात्मक व्याख्या करने में असफल रहा है तथा इन यौगिकों के ध्रुवण गुणों के संबंध में कुछ भी नहीं कहता।

**क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत (CFT)** उपसहसंयोजन यौगिकों में विद्यमान केंद्रीय धातु परमाणु/आयन के $d$-कक्षकों की ऊर्जा की समानता पर विभिन्न क्रिस्टल क्षेत्रों के प्रभाव (लिगन्डों को बिंदु आवेश मानते हुए उनके द्वारा प्रदत्त प्रभाव) पर आधारित है। प्रबल क्षेत्र तथा दुर्बल क्षेत्र में $d$-कक्षकों के विपाटन (splitting) से विभिन्न इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त होते हैं। इस सिद्धांत की सहायता से उपसहसंयोजन सत्ता में विद्यमान धातु परमाणु/आयन के $d$-कक्षकों की विपाटन ऊर्जा, उसका चुंबकीय आघूर्ण, स्पेक्ट्रमिकी तथा स्थायित्व के प्राचलों *(parameters)* के मात्रात्मक आकलन में सहायता मिलती है। परंतु, यह धारणा कि लिगन्ड बिंदु आवेश है, अनेक सैद्धांतिक कठिनाइयाँ उत्पन्न करता है।

© NCERT not to be republished

**धातु कार्बोनिलों** के धातु-कार्बन आबंधों में σ तथा π दोनों ही आबंधों के गुण पाए जाते हैं। लिगन्ड से धातु के साथ σ आबंध तथा धातु से लिगन्ड के साथ π आबंध बनता है। यह विशिष्ट संकर्मी (synergic) आबंधन धातु कार्बोनिलो को स्थायित्व प्रदान करता है।

उपसहसंयोजन यौगिक बहुत महत्वपूर्ण हैं। इन यौगिकों से जैव-प्रणालियों में कार्य करने वाले जैव घटकों की कार्यप्रणाली तथा संरचनाओं की महत्वपूर्ण जानकारी प्राप्त होती है। उपसहसंयोजन यौगिक के धातुकर्म प्रक्रमों, विश्लेषणात्मक तथा औषध रसायन में अनेक अनुप्रयोग हैं।

# अभ्यास

**9.1** वर्नर की अभिधारणाओं के आधार पर उपसहसंयोजन यौगिकों में आबंधन को समझाइए।

**9.2** $FeSO_4$ विलयन तथा $(NH_4)_2SO_4$ विलयन का 1:1 मोलर अनुपात में मिश्रण $Fe^{2+}$ आयन का परीक्षण देता है परंतु $CuSO_4$ व जलीय अमोनिया का 1:4 मोलर अनुपात में मिश्रण $Cu^{2+}$ आयनो का परीक्षण नहीं देता। समझाइए क्यों?

**9.3** प्रत्येक के दो उदाहरण देते हुए निम्नलिखित को समझाइए– समन्वय समूह, लिगन्ड, उपसहसंयोजन संख्या, उपसहसंयोजन बहुफलक, होमोलेप्टिक तथा हेट्रोलेप्टिक।

**9.4** एकदंतुर, द्विदंतुर तथा उभयदंतुर लिगन्ड से क्या तात्पर्य है? प्रत्येक के दो उदाहरण दीजिए।

**9.5** निम्नलिखित उपसहसंयोजन सत्ता में धातुओं के ऑक्सीकरण अंक का उल्लेख कीजिए–

(i) $[Co(H_2O)(CN)(en)_2]^{2+}$
(ii) $[CoBr_2(en)_2]^+$
(iii) $[PtCl_4]^{2-}$
(iv) $K_3[Fe(CN)_6]$
(v) $[Cr(NH_3)_3Cl_3]$

**9.6** IUPAC नियमों के आधार पर निम्नलिखित के लिये सूत्र लिखिए–

(i) टेट्राहाइड्रॉक्सिडोजिंकेट(II)
(ii) पोटैशियम टेट्राक्लोरिडोपैलेडेट(II)
(iii) डाइऐम्मीनडाइक्लोरिडो प्लेटिनम(II)
(iv) पोटैशियम टेट्रासायनिडोनिकैलेट(II)
(v) पेन्टाऐम्मीननाइट्रिटो-O-कोबाल्ट(III)
(vi) हेक्साऐम्मीनकोबाल्ट(III)सल्फेट
(vii) पोटैशियम ट्राइआक्सैलेटोक्रोमेट(III)
(viii) हेक्साऐम्मीनप्लैटिनम(IV)
(ix) टेट्राब्रोमिडो क्यूप्रेट(II)
(x) पेन्टाऐम्मीननाइट्रिटो-N-कोबाल्ट(III)

**9.7** IUPAC नियमों के आधार पर निम्नलिखित के सुव्यवस्थित नाम लिखिए–

(i) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$
(ii) $[Pt(NH_3)_2Cl(NH_2CH_3)]Cl$
(iii) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$
(iv) $[Co(NH_3)_4Cl(NO_2)]Cl$
(v) $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$
(vi) $[NiCl_4]^{2-}$
(vii) $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$
(viii) $[Co(en)_3]^{3+}$
(ix) $[Ni(CO)_4]$

**9.8** उपसहसंयोजन यौगिकों के लिए संभावित विभिन्न प्रकार की समावयवताओं को सूचीबद्ध कीजिए तथा प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए।

**9.9** निम्नलिखित उपसहसंयोजन सत्ता में कितने ज्यामितीय समावयव संभव हैं?

(क) $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ (ख) $[Co(NH_3)_3Cl_3]$

**9.10** निम्न के प्रकाशित समावयवों की संरचनाएं बनाइए–

(i) $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ (ii) $[PtCl_2(en)_2]^{2+}$ (iii) $[Cr(NH_3)_2Cl_2(en)]^+$



© NCERT not to be republished

**9.11** निम्नलिखित के सभी समावयवों (ज्यामितीय व ध्रुवण) की संरचनाएं बनाइए–

(i) $[CoCl_2(en)_2]^+$ (ii) $[Co(NH_3)Cl(en)_2]^{2+}$ (iii) $[Co(NH_3)_2Cl_2(en)]^+$

**9.12** $[Pt(NH_3)(Br)(Cl)(py)]$ के सभी ज्यामितीय समावयव लिखिए। इनमें से कितने ध्रुवण समावयवता दर्शाएंगे?

**9.13** जलीय कॉपर सल्फेट विलयन (नीले रंग का), निम्नलिखित प्रेक्षण दर्शाता है–

(i) जलीय पोटैशियम फ्लुओराइड के साथ हरा रंग

(ii) जलीय पोटैशियम क्लोराइड के साथ चमकीला हरा रंग उपरोक्त प्रायोगिक परिणामों को समझाइए।

**9.14** कॉपर सल्फेट के जलीय विलयन में जलीय KCN को आधिक्य में मिलाने पर बनने वाली उपसहसंयोजन सत्ता क्या होगी? इस विलयन में जब $H_2S$ गैस प्रवाहित की जाती है तो कॉपर सल्फाइड का अवक्षेप क्यों नहीं प्राप्त होता?

**9.15** संयोजकता आबंध सिद्धांत के आधार पर निम्नलिखित उपसहसंयोजन सत्ता में आबंध की प्रकृति की विवेचना कीजिए–

(क) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (ख) $[FeF_6]^{3-}$ (ग) $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ (घ) $[CoF_6]^{3-}$

**9.16** अष्टफलकीय क्रिस्टल क्षेत्र में *d* कक्षकों के विपाटन को दर्शाने के लिए चित्र बनाइए।

**9.17** स्पेक्ट्रमीरासायनिक श्रेणी क्या है? दुर्बल क्षेत्र लिगन्ड तथा प्रबल क्षेत्र लिगन्ड में अंतर स्पष्ट कीजिए।

**9.18** क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा क्या है? उपसहसंयोजन सत्ता में *d* कक्षकों का वास्तविक विन्यास $\Delta_o$ के मान के आधार पर कैसे निर्धारित किया जाता है?

**9.19** $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ अनुचुंबकीय है जबकि $[Ni(CN)_4]^{2-}$ प्रतिचुंबकीय, समझाइए क्यों?

**9.20** $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ का विलयन हरा है परंतु $[Ni(CN)_4]^{2-}$ का विलयन रंगहीन है। समझाइए।

**9.21** $[Fe(CN)_6]^{4-}$ तथा $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ के तनु विलयनों के रंग भिन्न होते हैं। क्यों?

**9.22** धातु कार्बोनिलों में आबंध की प्रकृति की विवेचना कीजिए।

**9.23** निम्न संकुलों में केंद्रीय धातु आयन की ऑक्सीकरण अवस्था, *d* कक्षकों का अधिग्रहण एवं उपसहसंयोजन संख्या बतलाइए–

(i) $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ (iii) $(NH_4)_2[CoF_4]$

(ii) cis-$[CrCl_2(en)_2]Cl$ (iv) $[Mn(H_2O)_6]SO_4$

**9.24** निम्न संकुलों के IUPAC नाम लिखिए तथा ऑक्सीकरण अवस्था, इलेक्ट्रॉनिक विन्यास और उपसहसंयोजन संख्या दर्शाइए। संकुल का त्रिविम रसायन तथा चुंबकीय आघूर्ण भी बतलाइए:

(i) $K[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2].3H_2O$ (iii) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (v) $K_4[Mn(CN)_6]$

(ii) $[CrCl_3(py)_3]$ (iv) $Cs[FeCl_4]$

**9.25** क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर संकुल $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ के बैंगनी रंग की व्याख्या कीजिए।

**9.26** *कीलेट प्रभाव* से क्या तात्पर्य है? एक उदाहरण दीजिए।

**9.27** प्रत्येक का एक उदाहरण देते हुए निम्नलिखित में उपसहसंयोजन यौगिकों की भूमिका की संक्षिप्त विवेचना कीजिए–

(i) जैव प्रणालियाँ (iii) विश्लेषणात्मक रसायन

(ii) औषध रसायन (iv) धातुओं का निष्कर्षण/धातु कर्म।

**9.28** संकुल $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ से विलयन में कितने आयन उत्पन्न होंगे–

(i) 6 (ii) 4 (iii) 3 (iv) 2



2022-23

© NCERT not to be republished

**9.29** निम्नलिखित आयनों में से किसके चुंबकीय आघूर्ण का मान सर्वाधिक होगा?

(i) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (ii) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (iii) $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$

**9.30** $K[Co(CO)_4]$ में कोबाल्ट की ऑक्सीकरण संख्या है—

(i) +1 (ii) +3 (iii) –1 (iv) –3

**9.31** निम्न में सर्वाधिक स्थायी संकुल है–

(i) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (ii) $[Fe(NH_3)_6]^{3+}$ (iii) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ (iv) $[FeCl_6]^{3-}$

**9.32** निम्नलिखित के लिए दृश्य प्रकाश में अवशोषण की तरंगदैर्ध्य का सही क्रम क्या होगा?

$[Ni(NO_2)_6]^{4-}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$

## पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर

**9.1** (i) $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$

(ii) $K_2[Ni(CN)_4]$

(iii) $[Cr(en)_3]Cl_3$

(iv) $[Pt(NH_3)BrCl(NO_2)]^-$

(v) $[PtCl_2(en)_2](NO_3)_2$

(vi) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

**9.2** (i) हेक्साऐम्मीनकोबाल्ट(III)क्लोराइड

(ii) पेन्टाऐम्मीनक्लोरिडोकोबाल्ट(III)क्लोराइड

(iii) पोटैशियम हेक्सासायनिडोफेरेट(III)

(iv) पोटैशियम ट्राइआक्सैलेटोफेरेट (III)

(v) पोटैशियम टेट्राक्लोरिडोपैलेडेट(II)

(vi) डाइएम्मीनक्लोरिडो(मेथेनेमीन)प्लैटिनम(II)क्लोराइड

**9.3** (i) समपक्ष तथा विपक्ष दोनों ज्यामितीय समावयव एवं समपक्ष समावयव का ध्रुवण समावय अस्तित्व में होंगे।

(ii) दो ध्रुवण समावयव विद्यमान होंगे।

(iii) ज्यामितीय (समपक्ष-, विपक्ष-) समावयव संभव है।

(iv) दस संभावित समावयव संभव हैं। (संकेत– ज्यामितीय, आयनन एवं आबंध समावयव)

**9.4** आयनन समावयव जल में विलेय होकर भिन्न आयन देते हैं तथा इस प्रकार विभिन्न अभिकर्मकों से भिन्न रूप से अभिक्रिया करते हैं–

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4 + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4\ (s)$

$[Co(NH_3)_5SO_4]Br + Ba^{2+} \rightarrow$ कोई अभिक्रिया नहीं

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4 + Ag^{+} \rightarrow$ कोई अभिक्रिया नहीं

$[Co(NH_3)_5SO_4]Br + Ag^{+} \rightarrow AgBr\ (s)$

**9.6** $[Ni(CO)_4]$, में, Ni की ऑक्सीकरण अवस्था शून्य है जबकि $[NiCl_4]^{2-}$, में +2 है। CO लिगन्ड की उपस्थिति में, Ni के अयुगलित $d$ इलेक्ट्रॉन युगलित हो जाते हैं परंतु $Cl^-$ एक दुर्बल लिगन्ड है। इसलिए अयुगलित इलेक्ट्रॉनों को युगलित नहीं कर पाता।

**9.7** $CN^-$ (प्रबल लिगन्ड) की उपस्थिति में, $3d$ इलेक्ट्रॉन युगलित हो जाते हैं तथा केवल एक अयुगलित इलेक्ट्रॉन बचा रहता है। संकरण अवस्था $d^2sp^3$ है व आंतरिक कक्षक संकुल बनता है। $H_2O$ (दुर्बल लिगन्ड) की उपस्थिति में, $3d$



2022-23

© NCERT not to be republished

इलेक्ट्रॉन युगलित नहीं होते। इसमें संकरण $sp^3d^2$ है तथा बाह्य-कक्षक संकुल बनता है जिसमें पाँच अयुगलित इलेक्ट्रॉन हैं तथा यह प्रबल अनुचुंबकीय है।

**9.8** $NH_3$ की उपस्थिति में, $3d$ इलेक्ट्रॉन युगलित होते हैं तथा शेष बचे दो रिक्त $d$-कक्षक $d^2sp^3$ संकर में भाग लेकर $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ के उदाहरण में आंतरिक कक्षक (innerorbital complex) बनाते हैं।

$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ में, Ni की ऑक्सीकरण अवस्था +2 है तथा इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $d^8$ है तथा संकरण $sp^3d^2$ है व बाह्य-कक्षक संकुल बनता है।

**9.9** वर्गसमतली आकृति के लिए संकरण $dsp^2$ है। अतः $5d$ कक्षक में उपस्थित अयुगलित इलेक्ट्रॉन युगलित होकर एक रिक्त $d$ कक्षक $dsp^2$ संकरण के लिए रिक्त कर देते हैं। इस प्रकार इसमें अयुगलित इलेक्ट्रॉन नहीं हैं।

© NCERT not to be republished

# तत्त्व, उनकी परमाणु-संख्या और मोलर-द्रव्यमान

| तत्त्व | संकेत | परमाणु क्रमांक | मोलर द्रव्यमान (g mol$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| ऐक्टीनियम | Ac | 89 | 227.03 |
| ऐलुमिनियम | Al | 13 | 26.98 |
| ऐमेरिसियम | Am | 95 | (243) |
| ऐन्टीमनी | Sb | 51 | 121.75 |
| ऑर्गन | Ar | 18 | 39.95 |
| आर्सेनिक | As | 33 | 74.92 |
| ऐस्टैटीन | At | 85 | 210 |
| बेरियम | Ba | 56 | 137.34 |
| बरकेलियम | Bk | 97 | (247) |
| बेरिलियम | Be | 4 | 9.01 |
| बिस्मथ | Bi | 83 | 208.98 |
| बोहरियम | Bh | 107 | (264) |
| बोरॉन | B | 5 | 10.81 |
| ब्रोमीन | Br | 35 | 79.91 |
| कैडमियम | Cd | 48 | 112.40 |
| सीज़ियम | Cs | 55 | 132.91 |
| कैल्सियम | Ca | 20 | 40.08 |
| कैलीफोरनियम | Cf | 98 | 251.08 |
| कार्बन | C | 6 | 12.01 |
| सीरियम | Ce | 58 | 140.12 |
| क्लोरीन | Cl | 17 | 35.45 |
| क्रोमियम | Cr | 24 | 52.00 |
| कोबाल्ट | Co | 27 | 58.93 |
| कॉपर | Cu | 29 | 63.54 |
| क्यूरियम | Cm | 96 | 247.07 |
| ड्यूबनियम | Db | 105 | (263) |
| डिस्प्रोसियम | Dy | 66 | 162.50 |
| आइन्स्टीनियम | Es | 99 | (252) |
| अर्बियम | Er | 68 | 167.26 |
| यूरोपियम | Eu | 63 | 151.96 |
| फर्मियम | Fm | 100 | (257.10) |
| फ्लुओरीन | F | 9 | 19.00 |
| फ्रेंसियम | Fr | 87 | (223) |
| गैडोलिनियम | Gd | 64 | 157.25 |
| गैलियम | Ga | 31 | 69.72 |
| जर्मेनियम | Ge | 32 | 72.61 |
| गोल्ड | Au | 79 | 196.97 |
| हैफनियम | Hf | 72 | 178.49 |
| हैसियम | Hs | 108 | (269) |
| हीलियम | He | 2 | 4.00 |
| होल्मियम | Ho | 67 | 164.93 |
| हाइड्रोजन | H | 1 | 1.0079 |
| इंडीयम | In | 49 | 114.82 |
| आयोडीन | I | 53 | 126.90 |
| इरीडियम | Ir | 77 | 192.2 |
| आयरन | Fe | 26 | 55.85 |
| क्रिप्टॉन | Kr | 36 | 83.80 |
| लैन्थेनम | La | 57 | 138.91 |
| लॉरेन्शियम | Lr | 103 | (262.1) |
| लेड | Pb | 82 | 207.19 |
| लीथियम | Li | 3 | 6.94 |
| ल्यूटीशियम | Lu | 71 | 174.96 |
| मैग्नीशियम | Mg | 12 | 24.31 |
| मैंगनीज | Mn | 25 | 54.94 |
| मिटैनियम | Mt | 109 | (268) |
| मैंडेलीवियम | Md | 101 | 258.10 |

| तत्त्व | संकेत | परमाणु क्रमांक | मोलर द्रव्यमान (g mol$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| मरकरी | Hg | 80 | 200.59 |
| मॉलिब्डेनम | Mo | 42 | 95.94 |
| नीयोडियम | Nd | 60 | 144.24 |
| नियॉन | Ne | 10 | 20.18 |
| नैप्टूनियम | Np | 93 | (237.05) |
| निकैल | Ni | 28 | 58.71 |
| नियोबियम | Nb | 41 | 92.91 |
| नाइट्रोजन | N | 7 | 14.0067 |
| नोबेलियम | No | 102 | (259) |
| ओसमियम | Os | 76 | 190.2 |
| ऑक्सीजन | O | 8 | 16.00 |
| पैलेडियम | Pd | 46 | 106.4 |
| फास्फोरस | P | 15 | 30.97 |
| प्लैटिनम | Pt | 78 | 195.09 |
| प्लूटोनियम | Pu | 94 | (244) |
| पोलोनियम | Po | 84 | 210 |
| पोटैशियम | K | 19 | 39.10 |
| प्रैजियोडिमियम | Pr | 59 | 140.91 |
| प्रोमेथियम | Pm | 61 | (145) |
| प्रोटैक्टिनियम | Pa | 91 | 231.04 |
| रेडियम | Ra | 88 | (226) |
| रेडॉन | Rn | 86 | (222) |
| रीनियम | Re | 75 | 186.2 |
| रोडियम | Rh | 45 | 102.91 |
| रूबिडियम | Rb | 37 | 85.47 |
| रुथीनियम | Ru | 44 | 101.07 |
| रदरफोर्डियम | Rf | 104 | (261) |
| सैमेरियम | Sm | 62 | 150.35 |
| स्कैन्डियम | Sc | 21 | 44.96 |
| सीबोंगियम | Sg | 106 | (266) |
| सिलीनियम | Se | 34 | 78.96 |
| सिलिकन | Si | 14 | 28.08 |
| सिल्वर | Ag | 47 | 107.87 |
| सोडियम | Na | 11 | 22.99 |
| स्ट्रॉन्शियम | Sr | 38 | 87.62 |
| सल्फर | S | 16 | 32.06 |
| टैन्टेलम | Ta | 73 | 180.95 |
| टेक्नीशियम | Tc | 43 | (98.91) |
| टेलूरियम | Te | 52 | 127.60 |
| टर्बीअम | Tb | 65 | 158.92 |
| थैलियम | Tl | 81 | 204.37 |
| थोरियम | Th | 90 | 232.04 |
| थूलियम | Tm | 69 | 168.93 |
| टिन | Sn | 50 | 118.69 |
| टाइटेनियम | Ti | 22 | 47.88 |
| टंगस्टन | W | 74 | 183.85 |
| अनअनबियम | Uub | 112 | (277) |
| अनअननिलियम | Uun | 110 | (269) |
| अनअननीयम | Uuu | 111 | (272) |
| यूरेनियम | U | 92 | 238.03 |
| वैनेडियम | V | 23 | 50.94 |
| जिनॉन | Xe | 54 | 131.30 |
| इटर्बियम | Yb | 70 | 173.04 |
| इट्रियम | Y | 39 | 88.91 |
| ज़िंक | Zn | 30 | 65.37 |
| ज़र्कोनियम | Zr | 40 | 91.22 |

कोष्ठक में दिया गया मान अधिकतम ज्ञात अर्धायु वाले समस्थानिक का मोलर द्रव्यमान है।

© NCERT not to be republished

# कुछ लाभप्रद रूपांतरण-गुणांक

**द्रव्यमान और भार के सामान्य मात्रक**

**1 पौंड = 453.59 ग्राम**

1 पौंड = 453.59 ग्राम = 0.45359 किलोग्राम
1 किलोग्राम = 1000 ग्राम = 2.205 पौंड
1 ग्राम = 10 डेसीग्राम = 100 सेंटीग्राम
= 1000 मिलीग्राम
1 ग्राम = 6.022 $\times 10^{23}$ परमाणु द्रव्यमान मात्रक
1 परमाणु द्रव्यमान = 1.6606 $\times 10^{-24}$ ग्राम
1 मीट्रिक टन = 1000 किलोग्राम
= 2205 पौंड

**आयतन का सामान्य मात्रक**

**1 क्वाट्र्ज़ = 0.9463 लिटर**
**1 लिटर = 1.056 क्वाट्र्ज़**

1 लिटर = 1 घन डेसीमीटर = 1000 घन सेंटीमीटर = 0.001 घनमीटर
1 मिलीलिटर = 1 घन सेंटीमीटर = 0.001 लिटर
= 1.056 $\times 10^{-3}$ क्वाट्र्ज़
1 घनफुट = 28.316 लिटर = 29.902 क्वाट्र्ज़
= 7.475 गैलन

**ऊर्जा का सामान्य मात्रक**

**1 जूल = 1 $\times 10^{7}$ ergs**

1 ऊष्म रासायनिक केलोरी** = 4.184 जूल
= 4.184 $\times 10^{7}$ ergs
= 4.129 $\times 10^{-2}$ लिटर वायुमंडल
= 2.612 $\times 10^{19}$ इलेक्ट्रॉन वोल्ट
1 ergs = 1 $\times 10^{-7}$ जूल = 2.3901 $\times 10^{-8}$ केलोरी
1 इलेक्ट्रॉन वोल्ट = 1.6022 $\times 10^{-19}$ जूल
= 1.6022 $\times 10^{-12}$ erg
= 96.487 kJ/mol†
1 लिटर-वायुमंडल = 24.217 केलोरी
= 101.32 जूल
= 1.0132 $\times 10^{9}$ ergs
1 ब्रिटिश ऊष्मा का मात्रक = 1055.06 जूल
= 1.05506 $\times 10^{10}$ ergs
= 252.2 केलोरी

**लंबाई का सामान्य मात्रक**

1 इंच = 2.54 सेंटीमीटर (सटिक)

1 मील = 5280 फीट = 1.609 किलोमीटर
1 गज = 36 इंच = 0.9144 मीटर
1 मीटर = 100 सेंटीमीटर = 39.37 इंच
= 3.281 फीट
= 1.094 गज
1 किलोमीटर = 1000 मीटर = 1094 गज
= 0.6215 मील
1 एंगस्ट्रॉम = 1.0 $\times 10^{-8}$ सेंटीमीटर
= 0.10 नैनोमीटर
= 1.0 $\times 10^{-10}$ मीटर
= 3.937 $\times 10^{-9}$ इंच

**बल* और दाब के सामान्य मात्रक**

1 वायुमंडल = 760 मिलीमीटर मरकरी का
= 1.013 $\times 10^{5}$ पास्कल
= 14.70 पौंड प्रति वर्गइंच
1 बार = $10^{5}$ पास्कल
1 टार = 1 मिलीमीटर मरकरी का
1 पास्कल = 1 $kg/ms^2$ = 1 $N/m^2$

**ताप SI आधारित मात्रक केल्विन (K)**

K = -273.15°C
K = °C + 273.15
°F = 1.8(°C) + 32

$$°C = \frac{°F - 32}{1.8}$$

* *बल– 1 न्यूटन (N) = 1 kg m/s², 1 न्यूटन वह बल है, जो एक सेकंड लगाने पर 1 किलोग्राम द्रव्यमान को 1 मीटर प्रति सेकंड का वेग प्रदान करता है।*
** *ऊष्मा की वह मात्रा, जो 1 ग्राम जल का ताप 14.5°C से 15.5°C तक बढ़ाने के लिए आवश्यक होती है।*
† *ध्यान रहे कि अन्य मात्रक प्रतिकण हैं, जिन्हें 6.022 $\times 10^{23}$ से गुणा करना होगा, ताकि सही-सही तुलना हो सके।*



© NCERT not to be republished

# वैद्युत् रासायनिक क्रम में 298 K पर मानक विभव

| अपचयन अर्ध अभिक्रिया | $E^\ominus/V$ | अपचयन अर्ध अभिक्रिया | $E^\ominus/V$ |
|---|---|---|---|
| $H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow XeO_3 + 3H_2O$ | +3.0 | $Cu^+ + e^- \longrightarrow Cu$ | +0.52 |
| $F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F–$ | +2.87 | $NiOOH + H_2O + e^- \longrightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$ | +0.49 |
| $O_3 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow O_2 + H_2O$ | +2.07 | $Ag_2CrO_4 + 2e^- \longrightarrow 2Ag + CrO_4^{2-}$ | +0.45 |
| $S_2O_8^{2-} + 2e^- \longrightarrow 2SO_4^{2-}$ | +2.05 | $O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$ | +0.40 |
| $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag^+$ | +1.98 | $ClO_4^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow ClO_3^- + 2OH^-$ | +0.36 |
| $Co^{3+} + e^- \longrightarrow Co^{2+}$ | +1.81 | $[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$ | +0.36 |
| $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$ | +1.78 | $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$ | +0.34 |
| $Au^+ + e^- \longrightarrow Au$ | +1.69 | $Hg_2Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Hg + 2Cl^-$ | +0.27 |
| $Pb^{4+} + 2e^- \longrightarrow Pb^{2+}$ | +1.67 | $AgCl + e^- \longrightarrow Ag + Cl^-$ | +0.27 |
| $2HClO + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow Cl_2 + 2H_2O$ | +1.63 | $Bi^{3+} + 3e^- \longrightarrow Bi$ | +0.20 |
| $Ce^{4+} + e^- \longrightarrow Ce^{3+}$ | +1.61 | $SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2SO_3 + H_2O$ | +0.17 |
| $2HBrO + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow Br_2 + 2H_2O$ | +1.60 | $Cu^{2+} + e^- \longrightarrow Cu^+$ | +0.16 |
| $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ | +1.51 | $Sn^{4+} + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}$ | +0.15 |
| $Mn^{3+} + e^- \longrightarrow Mn^{2+}$ | +1.51 | $AgBr + e^- \longrightarrow Ag + Br^-$ | +0.07 |
| $Au^{3+} + 3e^- \longrightarrow Au$ | +1.40 | $Ti^{4+} + e^- \longrightarrow Ti^{3+}$ | 0.00 |
| $Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$ | +1.36 | $2H^+ + 2e– \longrightarrow H_2$ (परिभाषानुसार) | 0.0 |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | +1.33 | $Fe^{3+} + 3e^- \longrightarrow Fe$ | –0.04 |
| $O_3 + H_2O + 2e^- \longrightarrow O_2 + 2OH^-$ | +1.24 | $O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow HO_2^- + OH^-$ | –0.08 |
| $O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$ | +1.23 | $Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$ | –0.13 |
| $ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow ClO_3^- + 2H_2O$ | +1.23 | $In^+ + e^- \longrightarrow In$ | –0.14 |
| $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$ | +1.23 | $Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn$ | –0.14 |
| $Pt^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pt$ | +1.20 | $AgI + e^- \longrightarrow Ag + I^-$ | –0.15 |
| $Br_2 + 2e^- \longrightarrow 2Br^-$ | +1.09 | $Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni$ | –0.23 |
| $Pu^{4+} + e^- \longrightarrow Pu^{3+}$ | +0.97 | $V^{3+} + e^- \longrightarrow V^{2+}$ | –0.26 |
| $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow NO + 2H_2O$ | +0.96 | $Co^{2+} + 2e^- \longrightarrow Co$ | –0.28 |
| $2Hg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}$ | +0.92 | $In^{3+} + 3e^- \longrightarrow In$ | –0.34 |
| $ClO^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow Cl^- + 2OH^-$ | +0.89 | $Tl^+ + e^- \longrightarrow Tl$ | –0.34 |
| $Hg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Hg$ | +0.86 | $PbSO_4 + 2e^- \longrightarrow Pb + SO_4^{2-}$ | –0.36 |
| $NO_3^- + 2H^+ + e^- \longrightarrow NO_2 + H_2O$ | +0.80 | $Ti^{3+} + e^- \longrightarrow Ti^{2+}$ | –0.37 |
| $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$ | +0.80 | $Cd^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd$ | –0.40 |
| $Hg_2^{2+} + 2e^- \longrightarrow 2Hg$ | +0.79 | $In^{2+} + e^- \longrightarrow In^+$ | –0.40 |
| $Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$ | +0.77 | $Cr^{3+} + e^- \longrightarrow Cr^{2+}$ | –0.41 |
| $BrO^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow Br^- + 2OH^-$ | +0.76 | $Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$ | –0.44 |
| $Hg_2SO_4 + 2e^- \longrightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$ | +0.62 | $In^{3+} + 2e^- \longrightarrow In^+$ | –0.44 |
| $MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-$ | +0.60 | $S + 2e^- \longrightarrow S^{2-}$ | –0.48 |
| $MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-}$ | +0.56 | $In^{3+} + e^- \longrightarrow In^{2+}$ | –0.49 |
| $I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-$ | +0.54 | $U^{4+} + e^- \longrightarrow U^{3+}$ | –0.61 |
| $I_3^- + 2e^- \longrightarrow 3I^-$ | +0.53 | $Cr^{3+} + 3e^- \longrightarrow Cr$ | –0.74 |
| | | $Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$ | –0.76 |

क्रमशः---

© NCERT not to be republished

## परिशिष्ट III क्रमशः---

| अपचयन अर्ध अभिक्रिया | $E^{\ominus}/V$ | अपचयन अर्ध अभिक्रिया | $E^{\ominus}/V$ |
|---|---|---|---|
| $Cd(OH)_2 + 2e^- \longrightarrow Cd + 2OH^-$ | –0.81 | $La^{3+} + 3e^- \longrightarrow La$ | –2.52 |
| $2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$ | –0.83 | $Na^+ + e^- \longrightarrow Na$ | –2.71 |
| $Cr^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cr$ | –0.91 | $Ca^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ca$ | –2.87 |
| $Mn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mn$ | –1.18 | $Sr^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sr$ | –2.89 |
| $V^{2+} + 2e^- \longrightarrow V$ | –1.19 | $Ba^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ba$ | –2.91 |
| $Ti^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ti$ | –1.63 | $Ra^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ra$ | –2.92 |
| $Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$ | –1.66 | $Cs^+ + e^- \longrightarrow Cs$ | –2.92 |
| $U^{3+} + 3e^- \longrightarrow U$ | –1.79 | $Rb^+ + e^- \longrightarrow Rb$ | –2.93 |
| $Sc^{3+} + 3e^- \longrightarrow Sc$ | –2.09 | $K^+ + e^- \longrightarrow K$ | –2.93 |
| $Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$ | –2.36 | $Li^+ + e^- \longrightarrow Li$ | –3.05 |
| $Ce^{3+} + 3e^- \longrightarrow Ce$ | –2.48 | | |

© NCERT not to be republished

# लघुगणक

कभी-कभी किसी संख्यात्मक व्यजंक में बड़ी संख्याओं का गुणा, भाग अथवा परिमेय घात सम्मिलित होते हैं। ऐसी गणनाओं में लघुगणक बहुत उपयोगी होते हैं। यह कठिन गणनाओं को आसान बनाने में सहायक होते हैं। रसायन विज्ञान में लघुगणकों के मानों की आवश्यकता रासायनिक बलगतिकी, ऊष्मागतिकी, वैद्युतरसायन इत्यादि में होती है। हम पहले इस संकल्पना का परिचय देंगे तथा नियमों की विवेचना करेंगे, उसके पश्चात् लघुगणकों का उपयोग सीखेंगे और फिर इस तकनीक का प्रयोग यह देखने के लिए करेंगे कि यह कैसे कठिन गणनाओं को आसान बना देती है।

हम जानते हैं कि

$2^3 = 8,\ 3^2 = 9,\ 5^3 = 125,\ 7^0 = 1$

साधारणत: किसी धनात्मक वास्तविक संख्या a, तथा एक परिमेय संख्या m के लिए मान लें कि $a^m = b$.

जहाँ b एक वास्तविक संख्या है। दूसरे शब्दों में आधार a की $m^{th}$ घात b है।

इसे कहने का दूसरा तरीका यह है कि–

a आधार पर b का लघुगुणक m है

यदि एक धनात्मक वास्तविक संख्या a के लिए $a \neq 1$ हो तो

$a^m = b$,

हम कहते हैं कि b का लघुगणक, a आधार पर m है। हम इसे इस प्रकार से लिखते हैं–

$\log_a^b = m$,

"logarithm" (लघुगणक) शब्द का संकेताक्षर 'log' है। इस प्रकार से–

$\log_2 8 = 3$, क्योंकि $2^3 = 8$

$\log_3 9 = 2$, क्योंकि $3^2 = 9$

$\log_5 125 = 3$, क्योंकि $5^3 = 125$

$\log_7 1 = 0$, क्योंकि $7^0 = 1$

**लघुगणकों के नियम**

निम्नलिखित विवेचना में हम लघुगणक किसी भी आधार 'a' पर प्राप्त करेंगे ($a > 0$ तथा $a \neq 1$)

**प्रथम नियम–**

$\log_a (mn) = \log_a m + \log_a n$

**प्रमाण–**

मान लीजिए कि $\log_a m = x$ तथा $\log_a n = y$

तब $a^x = m,\ a^y = n$

अत: $mn = a^x.a^y = a^{x+y}$

लघुगणक की परिभाषा के अनुसार

$\log_a (mn) = x + y = \log_a m + \log_a n$



© NCERT not to be republished

**दूसरा नियम–**

$$\log_a \left(\frac{m}{n}\right) = \log_a m - \log_a n$$

**प्रमाण–**

मान लीजिए कि $\log_a m = x$, $\log_a n = y$

तब $a^x = m$, $a^y = n$

अतः $\frac{m}{n} = \frac{a^x}{a^y} = a^{x-y}$

इसलिए, $\log_a \left(\frac{m}{n}\right) = x - y = \log_a m - \log_a n$

**तीसरा नियम–**

$$\log_a (m^n) = n \log_a m$$

**प्रमाण–**

पहले की ही तरह, यदि $\log_a m = x$, तब $a^x = m$

इसलिए $m^n = \left(a^x\right)^n = a^{nx}$, अतः प्राप्त होगा–

$$\log_a (m^n) = nx = n \log_a m$$

अतः प्रथम नियम के अनुसार, दो संख्याओं के गुणन का लघुगणक, उन संख्याओं के लघुगणकों के जोड़ के बराबर होता है। इसी प्रकार से दूसरा नियम बताता है कि दो संख्याओं के भाग का लघुगणक, उन संख्याओं के लघुगणकों में अंतर के बराबर होता है। इस प्रकार से इन नियमों का उपयोग गुणा/भाग की समस्या को जोड़/घटाने की समस्या में बदल देता है जिसे करना गुणा/भाग की अपेक्षा सरल है। यही कारण है कि लघुगणक संख्यात्मक अभिकलन में इतने सहायक हैं।

**10 के आधार पर लघुगणक**

संख्याओं को लिखने के लिए संख्या 10 आधार है अतः 10 के आधार पर लघुगणकों का प्रयोग करना बहुत सुगम होता है। कुछ उदाहरण इस प्रकार हैं–

$\log_{10} 10 = 1$, क्योंकि $10^1 = 10$

$\log_{10} 100 = 2$, क्योंकि $10^2 = 100$

$\log_{10} 10000 = 4$, क्योंकि $10^4 = 10000$

$\log_{10} 0.01 = -2$, क्योंकि $10^{-2} = 0.01$

$\log_{10} 0.001 = -3$, क्योंकि $10^{-3} = 0.001$

and $\log_{10} 1 = 0$ क्योंकि $10^0 = 1$

उपरोक्त परिणाम दर्शाते हैं कि यदि n, 10 की पूर्णांक घात है यानि संख्या 1 के बाद अनेक शून्य या संख्या 1 से पहले दशमलव बिंदु तक अनेक शून्य हैं तो लघुगणक आसानी से प्राप्त किया जा सकता है।

यदि 10 की पूर्णांक घात n नहीं है तो log n की गणना आसान नहीं है। परंतु गणित में इसके लिए तालिकाएं उपलब्ध हैं जिनसे सीधे ही 1 से 10 तक किसी भी धनात्मक संख्या के लघुगणक का सन्निकट मान पढ़ा जा सकता है और ये दशमलव में प्रदर्शित किसी भी संख्या का लघुगणक प्राप्त करने के लिए पर्याप्त हैं। इस उद्देश्य के लिए हम दशमलव को सदैव पूर्णांक घात 10 तथा 1 से 10 के बीच किसी संख्या के गुणनफल के रूप में लिखते हैं।



© NCERT not to be republished

**दशमलव का मानक रूप**

हम किसी भी संख्या को दशमलव में ऐसे लिख सकते हैं कि— (i) यह पूर्णांक घात के साथ 10 का और (ii) 1 से 10 के बीच किसी संख्या का गुणनफल हो। यहाँ कुछ उदाहरण दिए गए हैं–

(i) 25.2, 10 और 100 के बीच में है

$$\therefore\ 25.2 = \frac{25.2}{10} \times 10 = 2.52 \times 10^1$$

(ii) 1038.4, 1000 तथा 10000 के बीच में है

$$\therefore\ 1038.4 = \frac{1038.4}{1000} \times 10^3 = 1.0384 \times 10^3$$

(iii) 0.005, 0.001 और 0.01 के बीच में है

$\therefore$ $0.005 = (0.005 \times 1000) \times 10^{-3} = 5.0 \times 10^{-3}$

(iv) 0.00025, 0.0001 तथा 0.001 के बीच में है।

$\therefore$ $0.00025 = (0.00025 \times 10000) \times 10^{-4} = 2.5 \times 10^{-4}$

प्रत्येक उदाहरण में हम दशमलव को 10 से किसी घात सहित भाग या गुणा करते हैं जो अलग से प्रदर्शित है। इसलिए कोई भी धनात्मक दशमलव निम्न रूप में लिखा जा सकता है।

$n = m \times 10^p$

p एक पूर्णांक है (धनात्मक, शून्य या ऋणात्मक) तथा $1 \leq m < 10$. इसे "n का मानक रूप कहते हैं।"

**कार्यकारी नियम**

1. दशमलव को आवश्यकतानुसार दाहिनी अथवा बायीं ओर स्थानांतरित करें जिससे एक संख्या जो शून्य न हो, दशमलव के बायीं ओर आ जाए।
2. (i) यदि आपको p स्थानों द्वारा बायीं ओर जाना पड़े तो $10^p$ से गुणा करें।
   (ii) यदि आपको p स्थानों द्वारा दाहिनी ओर जाना पड़े तो $10^{-p}$ से गुणा करें।
   (iii) यदि आपको दशमलव बिंदु किसी भी ओर स्थानांतरित न करना पड़े तो $10^0$ से गुणा करें।
   (iv) दिए गए दशमलव का मानक रूप प्राप्त करने के लिए 10 की घात के साथ प्राप्त नए दशमलव को (चरण 2 से) लिखें।

**पूर्णांश (Characteristic) एवं अपूर्णांश (Mantissa)**

n के मानक रूप की ओर ध्यान दें

$n = m \times 10^p$, जहाँ $1 \leq m < 10$

10 के आधार पर लघुगणक लेने पर और लघुगणक नियमों का प्रयोग करने पर

$\log n = \log m + \log 10^p$

$= \log m + p \log 10$

$= p + \log m$

यहाँ p एक पूर्णांक है और क्योंकि $1 \leq m < 10$, इसलिए $0 \leq \log m < 1$, यानि m शून्य और 1 के बीच में है। जब log n को p + log m से प्रदर्शित किया गया है जहाँ p एक पूर्णांक है और $0 \leq \log m < 1$, तब हम कहते हैं कि p, log n का पूर्णांश (Characteristic) है तथा log m को log n का अपूर्णांश (mantissa) कहते हैं। ध्यान दें कि पूर्णांश हमेशा ही धनात्मक, ऋणात्मक अथवा शून्य पूर्णांक होता है तथा अपूर्णांश कभी भी ऋणात्मक नहीं होता तथा सदैव 1 से कम होता है। यदि हम log n, का पूर्णांश और अपूर्णांश प्राप्त कर लेते हैं तो log n को प्राप्त करने के लिए हमें उन्हें केवल जोड़ना पड़ता है।

अतः log n को प्राप्त करने के लिए, हमें निम्न प्रकार से बढ़ना है–

1. n के मानक रूप की ओर ध्यान दीजिए।
   $n = m \times 10^p$, $1 \leq m < 10$
2. log n के पूर्णांश p को उपरोक्त व्यजंक में से पढ़ें (10 की घात)
3. तालिका से log m देखें, जिसे नीचे समझाया गया है,
4. लिखें log n = p + log m



© NCERT not to be republished

यदि किसी संख्या n का पूर्णांश p है और अपूर्णांश .4133 है तब log n = 2 + .4133 पूर्णांश होगा, जिसे हम 2.4133. लिख सकते हैं। परंतु पूर्णांश यदि –2 है और अपूर्णांश .4123 है तब log m = –2 + .4123 होगा। लेकिन इसे हम –2.4123. नहीं लिख सकते (क्यों?) इस असंगति से बचने के लिए हम –2 को $\bar{2}$ लिखते हैं और तब हम m = $\bar{2}$.4123 लिख सकते हैं।

आइए अब हम समझें कि हम अपूर्णांश प्राप्त करने के लिए लघुगणक तालिका का उपयोग कैसे करते हैं। इस परिशिष्ट के अंत में एक तालिका जुड़ी है।

ध्यान दीजिए कि तालिका में प्रत्येक पंक्ति दो अंकों वाली एक संख्या से प्रारंभ होती है, 10, 11, 12,... 97, 98, 99 । प्रत्येक स्तम्भ के शीर्ष पर एक अंक की संख्या, 0, 1, 2, ...9 है। दाहिनी ओर एक खंड है जिसे औसत अंतर (मीन डिफरेंस) कहते हैं, इसमें 9 स्तम्भ हैं जिनके शीर्ष पर 1, 2...9 संख्याएं लिखी हैं।

| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. |
| 61 | 7853 | 7860 | 7868 | 7875 | 7882 | 7889 | 7896 | 7803 | 7810 | 7817 | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 6 |
| 62 | 7924 | 7931 | 7935 | 7945 | 7954 | 7959 | 7966 | 7973 | 7980 | 7987 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 |
| 63 | 7993 | 8000 | 8007 | 8014 | 8021 | 8028 | 8035 | 8041 | 8048 | 8055 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 |
| .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. |

अब मानलीजिए हमें log (6.234) ज्ञात करना है, हम 62 से प्रारंभ होने वाली पंक्ति देखते हैं। इस पंक्ति में उस स्तंभ को देखिए जिसके शीर्ष पर 3 लिखा है। यह संख्या 7945 है। इसका अर्थ है कि log (6.230) = 0.7945*

परंतु हमें log (6.234). का मान चाहिए, इसलिए हमारा उत्तर इससे कुछ अधिक होगा। कितना अधिक होगा? इसके लिए हम 'मीन डिफरेन्सेज़ के खंड को देखते हैं हमारा चौथा अंक 4 है इसलिए हम वह स्तम्भ देखते हैं जिसके शीर्ष पर 4 लिखा है (62 वाली पंक्ति में) हम अंक 3 प्राप्त करते हैं। इसलिए हम .7945 में 3 जोड़ते हैं। हमें 7948 प्राप्त होता है। अतः अन्त में हमें प्राप्त होता है–

log (6.234) = 0.7948.

दूसरा उदाहरण लेते हैं। log (8.127), प्राप्त करने के लिए 81 वाली पंक्ति में स्तंभ 2 में देखते हैं और हमें 9096 प्राप्त होता है। हम इसी पंक्ति में आगे बढ़ते हैं और पाते हैं कि 7 स्तंभ में अंक 4 प्राप्त होता है। इसे 9096 में जोड़ते हैं और हमें 9100 प्राप्त होता है अतः

log (8.127) = 0.9100.

**log *n* दिया हो तो *n* का मान प्राप्त करना**

अभी तक हमने log *n* को ज्ञात करने की विधि की विवेचना की है। अब हम इसकी विपरीत प्रक्रिया की ओर जाते हैं यानि जब log n दिया हो तो n का मान ज्ञात करते हैं। इसके लिए हम एक विधि प्रस्तुत करते हैं। यदि log n = t हो तो हम प्रायः कहते हैं कि n = antilog t, अतः हमें दिए गए t का प्रतिलघुगणक (antilog) प्राप्त करना है। हम पहले से उपलब्ध प्रतिलघुगणक तालिका का उपयोग करते हैं।

मान लीजिए log n = 2.5372.

n प्राप्त करने के लिए हम पहले केवल log n का अपूर्णांश लेते हैं। यहाँ पर यह .5372. है (ध्यान रहे कि यह धनात्मक हो)। अब इस संख्या के प्रतिलघुगणक को, तालिका से प्राप्त करते हैं, जिसे लघुगणक तालिका (log table) की ही तरह प्रयोग में लाया जाता है। प्रतिलघुगणक तालिका में स्तंभ 7 में .53 वाली पंक्ति में .3443 लिखा तथा इस पंक्ति में अंतिम अंक का मीन डिफरेंस 2 है। इसलिए तालिका से 3445 प्राप्त होता है।

अतः antilog (.5372) = 3.445

क्योंकि log n = 2.5372 है, अतः log n का पूर्णांश 2 है इसलिए n को मानक रूप में निम्न प्रकार से लिख सकते हैं—

$n = 3.445 \times 10^2$

या n = 344.5

* यह ध्यान रखना चाहिए कि तालिकाओं में दिए गए मान यथार्थ मान नहीं हैं। यह केवल निकटतम मान हैं, यद्यपि हम 'बराबर' का संकेत प्रयोग में लाते हैं, जिससे यह आभास होता है कि ये यथार्थ मान हैं। इसी परिपाटी का अनुसरण प्रतिलघुगणक के लिए भी किया जाएगा।





© NCERT not to be republished

**उदाहरण 1—**

यदि $\log x = 1.0712$ हो तो x ज्ञात कीजिए–

**हल—** हम पाते हैं कि संख्या 1179, संख्या 0712 के समकक्ष है। $\log x$ का पूर्णांश है।

अत: $x = 1.179 \times 10^1$

$= 11.79$

**उदाहरण 2—**

यदि $\log x = \bar{2}.1352$, हो तो x ज्ञात कीजिए

**हल:** प्रतिलघुगणक तालिका से हम पाते हैं कि संख्या 1366 संख्या .1352 के समकक्ष है। यहाँ पूर्णांश $\bar{2}$ यानि –2, है, इसलिए

$x = 1.366 \times 10^{-2} = 0.01366$

**संख्यात्मक गणनाओं में लघुगणक का उपयोग**

**उदाहरण 1—**

$6.3 \times 1.29$ ज्ञात कीजिए

**हल—** माना $x = 6.3 \times 1.29$

तब $\log x = \log (6.3 \times 1.29) = \log 6.3 + \log 1.29$

अब $\log 6.3 = 0.7993$

$\log 1.29 = 0.1106$

$\therefore \log x = 0.9099$,

प्रतिलघुगणक लेने पर

$x = 8.127$

**उदाहरण 2—**

$\frac{(1.23)^{1.5}}{11.2 \times 23.5}$ का मान ज्ञात कीजिए

**हल—** माना $x = \log \frac{(1.23)^{\frac{3}{2}}}{11.2 \times 23.5}$

तब, $\log x = \log \frac{(1.23)^{\frac{3}{2}}}{11.2 \times 23.5}$

$= \frac{3}{2} \log 1.23 - \log (11.2 \times 23.5)$

$= \frac{3}{2} \log 1.23 - \log 11.2 - 23.5$

अब,

$\log 1.23 = 0.0899$

$\frac{3}{2} \log 1.23 = 0.13485$

$\log 11.2 = 1.0492$

$\log 23.5 = 1.3711$

$\log x = 0.13485 - 1.0492 - 1.3711$

$= \bar{3}.71455$

$\therefore x = 0.005183$

© NCERT not to be republished

**उदाहरण 3:**

$\sqrt{\frac{(71.24)^5 \times \sqrt{56}}{(2.3)^7 \times \sqrt{21}}}$ का मान ज्ञात करिए

**हल:** माना $x = \sqrt{\frac{(71.24)^5 \times \sqrt{56}}{(2.3)^7 \times \sqrt{21}}}$

तब, $\log x = \frac{1}{2} \log \left[\frac{(71.24)^5 \times \sqrt{56}}{(2.3)^7 \times \sqrt{21}}\right]$

$= \frac{1}{2} [\log (71.24)^5 + \log \sqrt{56} - \log (2.3)^7 - \log \sqrt{21}]$

$= \frac{5}{2} \log 71.24 + \frac{1}{4} \log 56 - \frac{7}{2} \log 2.3 - \frac{1}{4} \log 21$

अब तालिकाओं का प्रयोग करने पर–

$\log 71.24 = 1.8527$

$\log 56 = 1.7482$

$\log 2.3 = 0.3617$

$\log 21 = 1.3222$

$\therefore \log x = \frac{5}{2} \log (1.8527) + \frac{1}{4} (1.7482) - \frac{7}{2} (0.3617) - \frac{1}{4} (1.3222)$

$= 3.4723$

या $x = 2967$

© NCERT not to be republished

# लघुगणक

## सारणी I

| N | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0000 | 0043 | 0086 | 0128 | 0170 | | | | | | 5 | 9 | 13 | 17 | 21 | 26 | 30 | 34 | 38 |
| | | | | | | 0212 | 0253 | 0294 | 0334 | 0374 | 4 | 8 | 12 | 16 | 20 | 24 | 28 | 32 | 36 |
| 11 | 0414 | 0453 | 0492 | 0531 | 0569 | | | | | | 4 | 8 | 12 | 16 | 20 | 23 | 27 | 31 | 35 |
| | | | | | | 0607 | 0645 | 0682 | 0719 | 0755 | 4 | 7 | 11 | 15 | 18 | 22 | 26 | 29 | 33 |
| 12 | 0792 | 0828 | 0864 | 0899 | 0934 | | | | | | 3 | 7 | 11 | 14 | 18 | 21 | 25 | 28 | 32 |
| | | | | | | 0969 | 1004 | 1038 | 1072 | 1106 | 3 | 7 | 10 | 14 | 17 | 20 | 24 | 27 | 31 |
| 13 | 1139 | 1173 | 1206 | 1239 | 1271 | | | | | | 3 | 6 | 10 | 13 | 16 | 19 | 23 | 26 | 29 |
| | | | | | | 1303 | 1335 | 1367 | 1399 | 1430 | 3 | 7 | 10 | 13 | 16 | 19 | 22 | 25 | 29 |
| 14 | 1461 | 1492 | 1523 | 1553 | 1584 | | | | | | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 | 19 | 22 | 25 | 28 |
| | | | | | | 1614 | 1644 | 1673 | 1703 | 1732 | 3 | 6 | 9 | 12 | 14 | 17 | 20 | 23 | 26 |
| 15 | 1761 | 1790 | 1818 | 1847 | 1875 | | | | | | 3 | 6 | 9 | 11 | 14 | 17 | 20 | 23 | 26 |
| | | | | | | 1903 | 1931 | 1959 | 1987 | 2014 | 3 | 6 | 8 | 11 | 14 | 17 | 19 | 22 | 25 |
| 16 | 2041 | 2068 | 2095 | 2122 | 2148 | | | | | | 3 | 6 | 8 | 11 | 14 | 16 | 19 | 22 | 24 |
| | | | | | | 2175 | 2201 | 2227 | 2253 | 2279 | 3 | 5 | 8 | 10 | 13 | 16 | 18 | 21 | 23 |
| 17 | 2304 | 2330 | 2355 | 2380 | 2405 | | | | | | 3 | 5 | 8 | 10 | 13 | 15 | 18 | 20 | 23 |
| | | | | | | 2430 | 2455 | 2480 | 2504 | 2529 | 3 | 5 | 8 | 10 | 12 | 15 | 17 | 20 | 22 |
| 18 | 2553 | 2577 | 2601 | 2625 | 2648 | | | | | | 2 | 5 | 7 | 9 | 12 | 14 | 17 | 19 | 21 |
| | | | | | | 2672 | 2695 | 2718 | 2742 | 2765 | 2 | 4 | 7 | 9 | 11 | 14 | 16 | 18 | 21 |
| 19 | 2788 | 2810 | 2833 | 2856 | 2878 | | | | | | 2 | 4 | 7 | 9 | 11 | 13 | 16 | 18 | 20 |
| | | | | | | 2900 | 2923 | 2945 | 2967 | 2989 | 2 | 4 | 6 | 8 | 11 | 13 | 15 | 17 | 19 |
| **20** | 3010 | 3032 | 3054 | 3075 | 3096 | 3118 | 3139 | 3160 | 3181 | 3201 | 2 | 4 | 6 | 8 | 11 | 13 | 15 | 17 | 19 |
| 21 | 3222 | 3243 | 3263 | 3284 | 3304 | 3324 | 3345 | 3365 | 3385 | 3404 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| 22 | 3424 | 3444 | 3464 | 3483 | 3502 | 3522 | 3541 | 3560 | 3579 | 3598 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 15 | 17 |
| 23 | 3617 | 3636 | 3655 | 3674 | 3692 | 3711 | 3729 | 3747 | 3766 | 3784 | 2 | 4 | 6 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 |
| 24 | 3802 | 3820 | 3838 | 3856 | 3874 | 3892 | 3909 | 3927 | 3945 | 3962 | 2 | 4 | 5 | 7 | 9 | 11 | 12 | 14 | 16 |
| 25 | 3979 | 3997 | 4014 | 4031 | 4048 | 4065 | 4082 | 4099 | 4116 | 4133 | 2 | 3 | 5 | 7 | 9 | 10 | 12 | 14 | 15 |
| 26 | 4150 | 4166 | 4183 | 4200 | 4216 | 4232 | 4249 | 4265 | 4281 | 4298 | 2 | 3 | 5 | 7 | 8 | 10 | 11 | 13 | 15 |
| 27 | 4314 | 4330 | 4346 | 4362 | 4378 | 4393 | 4409 | 4425 | 4440 | 4456 | 2 | 3 | 5 | 6 | 8 | 9 | 11 | 13 | 14 |
| 28 | 4472 | 4487 | 4502 | 4518 | 4533 | 4548 | 4564 | 4579 | 4594 | 4609 | 2 | 3 | 5 | 6 | 8 | 9 | 11 | 12 | 14 |
| 29 | 4624 | 4639 | 4654 | 4669 | 4683 | 4698 | 4713 | 4728 | 4742 | 4757 | 1 | 3 | 4 | 6 | 7 | 9 | 10 | 12 | 13 |
| **30** | 4771 | 4786 | 4800 | 4814 | 4829 | 4843 | 4857 | 4871 | 4886 | 4900 | 1 | 3 | 4 | 6 | 7 | 9 | 10 | 11 | 13 |
| 31 | 4914 | 4928 | 4942 | 4955 | 4969 | 4983 | 4997 | 5011 | 5024 | 5038 | 1 | 3 | 4 | 6 | 7 | 8 | 10 | 11 | 12 |
| 32 | 5051 | 5065 | 5079 | 5092 | 5105 | 5119 | 5132 | 5145 | 5159 | 5172 | 1 | 3 | 4 | 5 | 7 | 8 | 9 | 11 | 12 |
| 33 | 5185 | 5198 | 5211 | 5224 | 5237 | 5250 | 5263 | 5276 | 5289 | 5302 | 1 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 9 | 10 | 12 |
| 34 | 5315 | 5328 | 5340 | 5353 | 5366 | 5378 | 5391 | 5403 | 5416 | 5428 | 1 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| **35** | 5441 | 5453 | 5465 | 5478 | 5490 | 5502 | 5514 | 5527 | 5539 | 5551 | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 9 | 10 | 11 |
| 36 | 5563 | 5575 | 5587 | 5599 | 5611 | 5623 | 5635 | 5647 | 5658 | 5670 | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 10 | 11 |
| 37 | 5682 | 5694 | 5705 | 5717 | 5729 | 5740 | 5752 | 5763 | 5775 | 5786 | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 38 | 5798 | 5809 | 5821 | 5832 | 5843 | 5855 | 5866 | 5877 | 5888 | 5899 | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 39 | 5911 | 5922 | 5933 | 5944 | 5955 | 5966 | 5977 | 5988 | 5999 | 6010 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| **40** | 6021 | 6031 | 6042 | 6053 | 6064 | 6075 | 6085 | 6096 | 6107 | 6117 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 9 | 10 |
| 41 | 6128 | 6138 | 6149 | 6160 | 6170 | 6180 | 6191 | 6201 | 6212 | 6222 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 42 | 6232 | 6243 | 6253 | 6263 | 6274 | 6284 | 6294 | 6304 | 6314 | 6325 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 43 | 6335 | 6345 | 6355 | 6365 | 6375 | 6385 | 6395 | 6405 | 6415 | 6425 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 44 | 6435 | 6444 | 6454 | 6464 | 6474 | 6484 | 6493 | 6503 | 6513 | 6522 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| **45** | 6532 | 6542 | 6551 | 6561 | 6471 | 6580 | 6590 | 6599 | 6609 | 6618 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 46 | 6628 | 6637 | 6646 | 6656 | 6665 | 6675 | 6684 | 6693 | 6702 | 6712 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 7 | 8 |
| 47 | 6721 | 6730 | 6739 | 6749 | 6758 | 6767 | 6776 | 6785 | 6794 | 6803 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 48 | 6812 | 6821 | 6830 | 6839 | 6848 | 6857 | 6866 | 6875 | 6884 | 6893 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 49 | 6902 | 6911 | 6920 | 6928 | 6937 | 6946 | 6955 | 6964 | 6972 | 6981 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |

© NCERT not to be republished

# लघुगणक

## सारणी I ( क्रमशः )

| N | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **50** | 6990 | 6998 | 7007 | 7016 | 7024 | 7033 | 7042 | 7050 | 7059 | 7067 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 51 | 7076 | 7084 | 7093 | 7101 | 7110 | 7118 | 7126 | 7135 | 7143 | 7152 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 52 | 7160 | 7168 | 7177 | 7185 | 7193 | 7202 | 7210 | 7218 | 7226 | 7235 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 7 |
| 53 | 7243 | 7251 | 7259 | 7267 | 7275 | 7284 | 7292 | 7300 | 7308 | 7316 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 7 |
| 54 | 7324 | 7332 | 7340 | 7348 | 7356 | 7364 | 7372 | 7380 | 7388 | 7396 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 7 |
| **55** | 7404 | 7412 | 7419 | 7427 | 7435 | 7443 | 7451 | 7459 | 7466 | 7474 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 |
| 56 | 7482 | 7490 | 7497 | 7505 | 7513 | 7520 | 7528 | 7536 | 7543 | 7551 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 |
| 57 | 7559 | 7566 | 7574 | 7582 | 7589 | 7597 | 7604 | 7612 | 7619 | 7627 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 |
| 58 | 7634 | 7642 | 7649 | 7657 | 7664 | 7672 | 7679 | 7686 | 7694 | 7701 | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 59 | 7709 | 7716 | 7723 | 7731 | 7738 | 7745 | 7752 | 7760 | 7767 | 7774 | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| **60** | 7782 | 7789 | 7796 | 7803 | 7810 | 7818 | 7825 | 7832 | 7839 | 7846 | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 6 |
| 61 | 7853 | 7860 | 7768 | 7875 | 7882 | 7889 | 7896 | 7903 | 7910 | 7917 | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 6 |
| 62 | 7924 | 7931 | 7938 | 7945 | 7952 | 7959 | 7966 | 7973 | 7980 | 7987 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 |
| 63 | 7993 | 8000 | 8007 | 8014 | 8021 | 8028 | 8035 | 8041 | 8048 | 8055 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| 64 | 8062 | 8069 | 8075 | 8082 | 8089 | 8096 | 8102 | 8109 | 8116 | 8122 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| **65** | 8129 | 8136 | 8142 | 8149 | 8156 | 8162 | 8169 | 8176 | 8182 | 8189 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| 66 | 8195 | 8202 | 8209 | 8215 | 8222 | 8228 | 8235 | 8241 | 8248 | 8254 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| 67 | 8261 | 8267 | 8274 | 8280 | 8287 | 8293 | 8299 | 8306 | 8312 | 8319 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| 68 | 8325 | 8331 | 8338 | 8344 | 8351 | 8357 | 8363 | 8370 | 8376 | 8382 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| 69 | 8388 | 8395 | 8401 | 8407 | 8414 | 8420 | 8426 | 8432 | 8439 | 8445 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| **70** | 8451 | 8457 | 8463 | 8470 | 8476 | 8482 | 8488 | 8494 | 8500 | 8506 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| 71 | 8513 | 8519 | 8525 | 8531 | 8537 | 8543 | 8549 | 8555 | 8561 | 8567 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| 72 | 8573 | 8579 | 8585 | 8591 | 8597 | 8603 | 8609 | 8615 | 8621 | 8627 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| 73 | 8633 | 8639 | 8645 | 8651 | 8657 | 8663 | 8669 | 8675 | 8681 | 8686 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| 74 | 8692 | 8698 | 8704 | 8710 | 8716 | 8722 | 8727 | 8733 | 8739 | 8745 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| **75** | 8751 | 8756 | 8762 | 8768 | 8774 | 8779 | 8785 | 8791 | 8797 | 8802 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 |
| 76 | 8808 | 8814 | 8820 | 8825 | 8831 | 8837 | 8842 | 8848 | 8854 | 8859 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 |
| 77 | 8865 | 8871 | 8876 | 8882 | 8887 | 8893 | 8899 | 8904 | 8910 | 8915 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 78 | 8921 | 8927 | 8932 | 8938 | 8943 | 8949 | 8954 | 8960 | 8965 | 8971 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 79 | 8976 | 8982 | 8987 | 8993 | 8998 | 9004 | 9009 | 9015 | 9020 | 9025 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| **80** | 9031 | 9036 | 9042 | 9047 | 9053 | 9058 | 9063 | 9069 | 9074 | 9079 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 81 | 9085 | 9090 | 9096 | 9101 | 9106 | 9112 | 9117 | 9122 | 9128 | 9133 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 82 | 9138 | 9143 | 9149 | 9154 | 9159 | 9165 | 9170 | 9175 | 9180 | 9186 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 83 | 9191 | 9196 | 9201 | 9206 | 9212 | 9217 | 9222 | 9227 | 9232 | 9238 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 84 | 9243 | 9248 | 9253 | 9258 | 9263 | 9269 | 9274 | 9279 | 9284 | 9289 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| **85** | 9294 | 9299 | 9304 | 9309 | 9315 | 9320 | 9325 | 9330 | 9335 | 9340 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 86 | 9345 | 9350 | 9355 | 9360 | 9365 | 9370 | 9375 | 9380 | 9385 | 9390 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 87 | 9395 | 9400 | 9405 | 9410 | 9415 | 9420 | 9425 | 9430 | 9435 | 9440 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 88 | 9445 | 9450 | 9455 | 9460 | 9465 | 9469 | 9474 | 9479 | 9484 | 9489 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 89 | 9494 | 9499 | 9504 | 9509 | 9513 | 9518 | 9523 | 9528 | 9533 | 9538 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| **90** | 9542 | 9547 | 9552 | 9557 | 9562 | 9566 | 9571 | 9576 | 9581 | 9586 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 91 | 9590 | 9595 | 9600 | 9605 | 9609 | 9614 | 9619 | 9624 | 9628 | 9633 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 92 | 9638 | 9643 | 9647 | 9652 | 9657 | 9661 | 9666 | 9671 | 9675 | 9680 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 93 | 9685 | 9689 | 9694 | 9699 | 9703 | 9708 | 9713 | 9717 | 9722 | 9727 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 94 | 9731 | 9736 | 9741 | 9745 | 9750 | 9754 | 9759 | 9763 | 9768 | 9773 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| **95** | 9777 | 9782 | 9786 | 9791 | 9795 | 9800 | 9805 | 9809 | 9814 | 9818 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 96 | 9823 | 9827 | 9832 | 9836 | 9841 | 9845 | 9850 | 9854 | 9859 | 9863 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 97 | 9868 | 9872 | 9877 | 9881 | 9886 | 9890 | 9894 | 9899 | 9903 | 9908 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 98 | 9912 | 9917 | 9921 | 9926 | 9930 | 9934 | 9939 | 9943 | 9948 | 9952 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 99 | 9956 | 9961 | 9965 | 9969 | 9974 | 9978 | 9983 | 9987 | 9997 | 9996 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 |

© NCERT not to be republished

# प्रतिलघुगणक

## सारणी II

| N | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **00** | 1000 | 1002 | 1005 | 1007 | 1009 | 1012 | 1014 | 1016 | 1019 | 1021 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| .01 | 1023 | 1026 | 1028 | 1030 | 1033 | 1035 | 1038 | 1040 | 1042 | 1045 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| .02 | 1047 | 1050 | 1052 | 1054 | 1057 | 1059 | 1062 | 1064 | 1067 | 1069 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| .03 | 1072 | 1074 | 1076 | 1079 | 1081 | 1084 | 1086 | 1089 | 1091 | 1094 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| .04 | 1096 | 1099 | 1102 | 1104 | 1107 | 1109 | 1112 | 1114 | 1117 | 1119 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| .05 | 1122 | 1125 | 1127 | 1130 | 1132 | 1135 | 1138 | 1140 | 1143 | 1146 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| .06 | 1148 | 1151 | 1153 | 1156 | 1159 | 1161 | 1164 | 1167 | 1169 | 1172 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| .07 | 1175 | 1178 | 1180 | 1183 | 1186 | 1189 | 1191 | 1194 | 1197 | 1199 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| .08 | 1202 | 1205 | 1208 | 1211 | 1213 | 1216 | 1219 | 1222 | 1225 | 1227 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .09 | 1230 | 1233 | 1236 | 1239 | 1242 | 1245 | 1247 | 1250 | 1253 | 1256 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| **.10** | 1259 | 1262 | 1265 | 1268 | 1271 | 1274 | 1276 | 1279 | 1282 | 1285 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .11 | 1288 | 1291 | 1294 | 1297 | 1300 | 1303 | 1306 | 1309 | 1312 | 1315 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .12 | 1318 | 1321 | 1324 | 1327 | 1330 | 1334 | 1337 | 1340 | 1343 | 1346 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| .13 | 1349 | 1352 | 1355 | 1358 | 1361 | 1365 | 1368 | 1371 | 1374 | 1377 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| .14 | 1380 | 1384 | 1387 | 1390 | 1393 | 1396 | 1400 | 1403 | 1406 | 1409 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| .15 | 1413 | 1416 | 1419 | 1422 | 1426 | 1429 | 1432 | 1435 | 1439 | 1442 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| .16 | 1445 | 1449 | 1452 | 1455 | 1459 | 1462 | 1466 | 1469 | 1472 | 1476 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| .17 | 1479 | 1483 | 1486 | 1489 | 1493 | 1496 | 1500 | 1503 | 1507 | 1510 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| .18 | 1514 | 1517 | 1521 | 1524 | 1528 | 1531 | 1535 | 1538 | 1542 | 1545 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| .19 | 1549 | 1552 | 1556 | 1560 | 1563 | 1567 | 1570 | 1574 | 1578 | 1581 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| **.20** | 1585 | 1589 | 1592 | 1596 | 1600 | 1603 | 1607 | 1611 | 1614 | 1618 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| .21 | 1622 | 1626 | 1629 | 1633 | 1637 | 1641 | 1644 | 1648 | 1652 | 1656 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| .22 | 1660 | 1663 | 1667 | 1671 | 1675 | 1679 | 1683 | 1687 | 1690 | 1694 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| .23 | 1698 | 1702 | 1706 | 1710 | 1714 | 1718 | 1722 | 1726 | 1730 | 1734 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 |
| .24 | 1738 | 1742 | 1746 | 1750 | 1754 | 1758 | 1762 | 1766 | 1770 | 1774 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 |
| **.25** | 1778 | 1782 | 1786 | 1791 | 1795 | 1799 | 1803 | 1807 | 1811 | 1816 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 |
| .26 | 1820 | 1824 | 1828 | 1832 | 1837 | 1841 | 1845 | 1849 | 1854 | 1858 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 |
| .27 | 1862 | 1866 | 1871 | 1875 | 1879 | 1884 | 1888 | 1892 | 1897 | 1901 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 |
| .28 | 1905 | 1910 | 1914 | 1919 | 1923 | 1928 | 1932 | 1936 | 1941 | 1945 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| .29 | 1950 | 1954 | 1959 | 1963 | 1968 | 1972 | 1977 | 1982 | 1986 | 1991 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| **.30** | 1995 | 2000 | 2004 | 2009 | 2014 | 2018 | 2023 | 2028 | 2032 | 2037 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| .31 | 2042 | 2046 | 2051 | 2056 | 2061 | 2065 | 2070 | 2075 | 2080 | 2084 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| .32 | 2089 | 2094 | 2099 | 2104 | 2109 | 2113 | 2118 | 2123 | 2128 | 2133 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| .33 | 2138 | 2143 | 2148 | 2153 | 2158 | 2163 | 2168 | 2173 | 2178 | 2183 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| .34 | 2188 | 2193 | 2198 | 2203 | 2208 | 2213 | 2218 | 2223 | 2228 | 2234 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| .35 | 2239 | 2244 | 2249 | 2254 | 2259 | 2265 | 2270 | 2275 | 2280 | 2286 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| .36 | 2291 | 2296 | 2301 | 2307 | 2312 | 2317 | 2323 | 2328 | 2333 | 2339 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| .37 | 2344 | 2350 | 2355 | 2360 | 2366 | 2371 | 2377 | 2382 | 2388 | 2393 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| .38 | 2399 | 2404 | 2410 | 2415 | 2421 | 2427 | 2432 | 2438 | 2443 | 2449 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| .39 | 2455 | 2460 | 2466 | 2472 | 2477 | 2483 | 2489 | 2495 | 2500 | 2506 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 |
| **.40** | 2512 | 2518 | 2523 | 2529 | 2535 | 2541 | 2547 | 2553 | 2559 | 2564 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| .41 | 2570 | 2576 | 2582 | 2588 | 2594 | 2600 | 2606 | 2612 | 2618 | 2624 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| .42 | 2630 | 2636 | 2642 | 2649 | 2655 | 2661 | 2667 | 2673 | 2679 | 2685 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| .43 | 2692 | 2698 | 2704 | 2710 | 2716 | 2723 | 2729 | 2735 | 2742 | 2748 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| .44 | 2754 | 2761 | 2767 | 2773 | 2780 | 2786 | 2793 | 2799 | 2805 | 2812 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| .45 | 2818 | 2825 | 2831 | 2838 | 2844 | 2851 | 2858 | 2864 | 2871 | 2877 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| .46 | 2884 | 2891 | 2897 | 2904 | 2911 | 2917 | 2924 | 2931 | 2938 | 2944 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| .47 | 2951 | 2958 | 2965 | 2972 | 2979 | 2985 | 2992 | 2999 | 3006 | 3013 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| .48 | 3020 | 3027 | 3034 | 3041 | 3048 | 3055 | 3062 | 3069 | 3076 | 3083 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 |
| .49 | 3090 | 3097 | 3105 | 3112 | 3119 | 3126 | 3133 | 3141 | 3148 | 3155 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 |

© NCERT not to be republished

# प्रतिलघुगणक

## सारणी II ( क्रमशः )

| N | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **.50** | 3162 | 3170 | 3177 | 3184 | 3192 | 3199 | 3206 | 3214 | 3221 | 3228 | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| .51 | 3236 | 3243 | 3251 | 3258 | 3266 | 3273 | 3281 | 3289 | 3296 | 3304 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 |
| .52 | 3311 | 3319 | 3327 | 3334 | 3342 | 3350 | 3357 | 3365 | 3373 | 3381 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 |
| .53 | 3388 | 3396 | 3404 | 3412 | 3420 | 3428 | 3436 | 3443 | 3451 | 3459 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 7 |
| .54 | 3467 | 3475 | 3483 | 3491 | 3499 | 3508 | 3516 | 3524 | 3532 | 3540 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 7 |
| .55 | 3548 | 3556 | 3565 | 3573 | 3581 | 3589 | 3597 | 3606 | 3614 | 3622 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 7 |
| .56 | 3631 | 3639 | 3648 | 3656 | 3664 | 3673 | 3681 | 3690 | 3698 | 3707 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| .57 | 3715 | 3724 | 3733 | 3741 | 3750 | 3758 | 3767 | 3776 | 3784 | 3793 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| .58 | 3802 | 3811 | 3819 | 3828 | 3837 | 3846 | 3855 | 3864 | 3873 | 3882 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| .59 | 3890 | 3899 | 3908 | 3917 | 3926 | 3936 | 3945 | 3954 | 3963 | 3972 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| **.60** | 3981 | 3990 | 3999 | 4009 | 4018 | 4027 | 4036 | 4046 | 4055 | 4064 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 7 | 8 |
| .61 | 4074 | 4083 | 4093 | 4102 | 4111 | 4121 | 4130 | 4140 | 4150 | 4159 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| .62 | 4169 | 4178 | 4188 | 4198 | 4207 | 4217 | 4227 | 4236 | 4246 | 42S6 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| .63 | 4266 | 4276 | 4285 | 4295 | 4305 | 4315 | 4325 | 4335 | 4345 | 4355 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| .64 | 4365 | 4375 | 4385 | 4395 | 4406 | 4416 | 4426 | 4436 | 4446 | 4457 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| .65 | 4467 | 4477 | 4487 | 4498 | 4508 | 4519 | 4529 | 4539 | 4550 | 4560 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| .66 | 4571 | 4581 | 4592 | 4603 | 4613 | 4624 | 4634 | 4645 | 4656 | 4667 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 9 | 10 |
| .67 | 4677 | 4688 | 4699 | 4710 | 4721 | 4732 | 4742 | 4753 | 4764 | 4775 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| .68 | 4786 | 4797 | 4808 | 4819 | 4831 | 4842 | 4853 | 4864 | 4875 | 4887 | 1 | 2 | 3 | 4 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| .69 | 4898 | 4909 | 4920 | 4932 | 4943 | 4955 | 4966 | 4977 | 4989 | 5000 | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| **.70** | 5012 | 5023 | 5035 | 5047 | 5058 | 5070 | 5082 | 5093 | 5105 | 5117 | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 11 |
| .71 | 5129 | 5140 | 5152 | 5164 | 5176 | 5188 | 5200 | 5212 | 5224 | 5236 | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 10 | 11 |
| .72 | 5248 | 5260 | 5272 | 5284 | 5297 | 5309 | 5321 | 5333 | 5346 | 5358 | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 9 | 10 | 11 |
| .73 | 5370 | 5383 | 5395 | 5408 | 5420 | 5433 | 5445 | 5458 | 5470 | 5483 | 1 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| .74 | 5495 | 5508 | 5521 | 5534 | 5546 | 5559 | 5572 | 5585 | 5598 | 5610 | 1 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 9 | 10 | 12 |
| .75 | 5623 | 5636 | 5649 | 5662 | 5675 | 5689 | 5702 | 5715 | 5728 | 5741 | 1 | 3 | 4 | 5 | 7 | 8 | 9 | 10 | 12 |
| .76 | 5754 | 5768 | 5781 | 5794 | 5808 | 5821 | 5834 | 5848 | 5861 | 5875 | 1 | 3 | 4 | 5 | 7 | 8 | 9 | 11 | 12 |
| .77 | 5888 | 5902 | 5916 | 5929 | 5943 | 5957 | 5970 | 5984 | 5998 | 6012 | 1 | 3 | 4 | 5 | 7 | 8 | 10 | 11 | 12 |
| .78 | 6026 | 6039 | 6053 | 6067 | 6081 | 6095 | 6109 | 6124 | 6138 | 6152 | 1 | 3 | 4 | 6 | 7 | 8 | 10 | 11 | 13 |
| .79 | 6166 | 6180 | 6194 | 6209 | 6223 | 6237 | 6252 | 6266 | 6281 | 6295 | 1 | 3 | 4 | 6 | 7 | 9 | 10 | 11 | 13 |
| **.80** | 6310 | 6324 | 6339 | 6353 | 6368 | 6383 | 6397 | 6412 | 6427 | 6442 | 1 | 3 | 4 | 6 | 7 | 9 | 10 | 12 | 13 |
| .81 | 6457 | 6471 | 6486 | 6501 | 6516 | 6531 | 6546 | 6561 | 6577 | 6592 | 2 | 3 | 5 | 6 | 8 | 9 | 11 | 12 | 14 |
| .82 | 6607 | 6622 | 6637 | 6653 | 6668 | 6683 | 6699 | 6714 | 6730 | 6745 | 2 | 3 | 5 | 6 | 8 | 9 | 11 | 12 | 14 |
| .83 | 6761 | 6776 | 6792 | 6808 | 6823 | 6839 | 6855 | 6871 | 6887 | 6902 | 2 | 3 | 5 | 6 | 8 | 9 | 11 | 13 | 14 |
| .84 | 6918 | 6934 | 6950 | 6966 | 6982 | 6998 | 7015 | 7031 | 7047 | 7063 | 2 | 3 | 5 | 6 | 8 | 10 | 11 | 13 | 15 |
| **.85** | 7079 | 7096 | 7112 | 7129 | 7145 | 7161 | 7178 | 7194 | 7211 | 7228 | 2 | 3 | 5 | 7 | 8 | 10 | 12 | 13 | 15 |
| .86 | 7244 | 7261 | 7278 | 7295 | 7311 | 7328 | 7345 | 7362 | 7379 | 7396 | 2 | 3 | 5 | 7 | 8 | 10 | 12 | 13 | 15 |
| .87 | 7413 | 7430 | 7447 | 7464 | 7482 | 7499 | 7516 | 7534 | 7551 | 7568 | 2 | 3 | 5 | 7 | 9 | 10 | 12 | 14 | 16 |
| .88 | 7586 | 7603 | 7621 | 7638 | 7656 | 7674 | 7691 | 7709 | 7727 | 7745 | 2 | 4 | 5 | 7 | 9 | 11 | 12 | 14 | 16 |
| .89 | 7762 | 7780 | 7798 | 7816 | 7834 | 7852 | 7870 | 7889 | 7907 | 7925 | 2 | 4 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 | 14 | 16 |
| **.90** | 7943 | 7962 | 7980 | 7998 | 8017 | 8035 | 8054 | 8072 | 8091 | 8110 | 2 | 4 | 6 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 |
| .91 | 8128 | 8147 | 8166 | 8185 | 8204 | 8222 | 8241 | 8260 | 8279 | 8299 | 2 | 4 | 6 | 8 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 |
| .92 | 8318 | 8337 | 8356 | 8375 | 8395 | 8414 | 8433 | 8453 | 8472 | 8492 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 15 | 17 |
| .93 | 8511 | 8531 | 8551 | 8570 | 8590 | 8610 | 8630 | 8650 | 8670 | 8690 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| .94 | 8710 | 8730 | 8750 | 8770 | 8790 | 8810 | 8831 | 8851 | 8872 | 8892 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| **.95** | 8913 | 8933 | 8954 | 8974 | 8995 | 9016 | 9036 | 9057 | 9078 | 9099 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 15 | 17 | 19 |
| .96 | 9120 | 9141 | 9162 | 9183 | 9204 | 9226 | 9247 | 9268 | 9290 | 9311 | 2 | 4 | 6 | 8 | 11 | 13 | 15 | 17 | 19 |
| .97 | 9333 | 9354 | 9376 | 9397 | 9419 | 9441 | 9462 | 9484 | 9506 | 9528 | 2 | 4 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 | 20 |
| .98 | 9550 | 9572 | 9594 | 9616 | 9638 | 9661 | 9683 | 9705 | 9727 | 9750 | 2 | 4 | 7 | 9 | 11 | 13 | 16 | 18 | 20 |
| .99 | 9772 | 9795 | 9817 | 9840 | 9863 | 9886 | 9908 | 9931 | 9954 | 9977 | 2 | 5 | 7 | 9 | 11 | 14 | 16 | 18 | 20 |

© NCERT
not to be republished

12088CH10

# एकक 10

# हैलोऐल्केन तथा हैलोऐरीन

## उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप –

- IUPAC प्रणाली की नामपद्धति से हैलोऐल्केनों तथा हैलोऐरीनों की दी गई संरचना का नामकरण कर सकेंगे;
- हैलोऐल्केनों तथा हैलोऐरीनों के विरचन में प्रयुक्त होने वाली अभिक्रियाओं का वर्णन कर सकेंगे तथा इनके द्वारा दी जाने वाली विभिन्न अभिक्रियाओं को समझ सकेंगे;
- विभिन्न प्रकार की अभिक्रियाओं तथा हैलोऐल्केनों एवं हैलोऐरीनों की संरचनाओं को सहसंबंधित कर सकेंगे;
- अभिक्रिया की क्रियाविधि को समझने में त्रिविमरसायन का उपयोग कर सकेंगे;
- कार्बधात्विक यौगिकों के अनुप्रयोगों का महत्व समझ सकेंगे;
- पॉलिहैलोजन यौगिकों के पर्यावरण पर प्रभावों को अतिदीप्त कर सकेंगे।

***हैलोजनयुक्त यौगिक पर्यावरण में लंबे समय तक बने रहते हैं क्योंकि यह मृदा के जीवाणुओं द्वारा भंजन के प्रति प्रतिरोधी होते हैं।***

ऐलिफैटिक अथवा ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन के हाइड्रोजन परमाणु (अथवा परमाणुओं) का हैलोजन परमाणु (अथवा परमाणुओं) द्वारा प्रतिस्थापन होने से क्रमशः ऐल्किल हैलाइड (हैलोऐल्केन) तथा ऐरिल हैलाइड (हैलोऐरीन) बनते हैं। हैलोऐल्केनों में हैलोजन परमाणु ऐल्किल समूह के $sp^3$ संकरित कार्बन परमाणु (परमाणुओं) से जुड़ा रहता है जबकि हैलोऐरीनों में हैलोजन परमाणु ऐरिल समूह के $sp^2$ संकरित कार्बन परमाणु (परमाणुओं) से जुड़ा रहता है। बहुत से हैलोजनयुक्त कार्बनिक यौगिक प्रकृति में मिलते हैं तथा इनमें से कुछ चिकित्सकीय रूप से उपयोगी होते हैं। इस वर्ग के यौगिकों के उपयोगों का विस्तार उद्योगों में तथा दैनिक जीवन में बहुत बड़ा है। इनका उपयोग अपेक्षाकृत अध्रुवीय यौगिकों के लिए विलायक के रूप में तथा अनेक प्रकार के कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण के लिए प्रारंभिक पदार्थ के रूप में होता है। सूक्ष्मजीवियों द्वारा उत्पादित *क्लोरैम्फेनिकॉल*, जो कि क्लोरीनयुक्त प्रतिजैविक (ऐन्टिबायोटिक) है, आंत्रज्वर (टाइफ़ॉइड) के इलाज में अत्यधिक प्रभावी होती है। हमारे शरीर में आयोडीनयुक्त हार्मोन, *थाइरॉक्सिन* उत्पन्न होता है जिसकी कमी से *गलगंड (घेंघा)* नामक रोग हो जाता है। संश्लेषित हैलोजन यौगिक जैसे, क्लोरोक्वीन का उपयोग मलेरिया के उपचार में होता है। हैलोथेन का उपयोग शल्य चिकित्सा में निश्चेतक के रूप में होता है। कुछ पूर्णतः फ्लुओरीनीकृत यौगिकों को शल्य चिकित्सा में प्रभावी रक्त प्रतिस्थापी के रूप में देखा जा रहा है।

इस एकक में आप कार्बहैलोजन यौगिकों के विरचन की प्रमुख विधियों, भौतिक एवं रासायनिक गुणों तथा उपयोगों का अध्ययन करेंगे।

© NCERT not to be republished

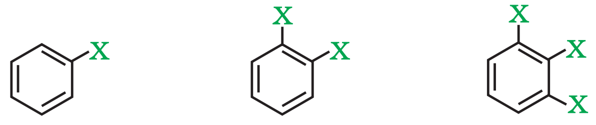
## 10.1 वर्गीकरण

हैलोऐल्केनों तथा हैलोऐरीनों को निम्न प्रकार से वर्गीकृत किया जा सकता है–

### 10.1.1 हैलोजन परमाणुओं की संख्या के आधार पर

संरचना में उपस्थित एक, दो अथवा अधिक हैलोजन परमाणुओं की संख्या के आधार पर इन्हें मोनो, डाइ अथवा पॉलिहैलोजन (ट्राइ- टेट्रा- आदि) में वर्गीकृत किया जा सकता है। उदाहरणार्थ–

| $C_2H_5X$ | $CH_2X$–$CH_2X$ | $CH_2X$–$CHX$–$CH_2X$ |
|---|---|---|
| मोनोहैलोऐल्केन | डाइहैलोऐल्केन | ट्राइहैलोऐल्केन |



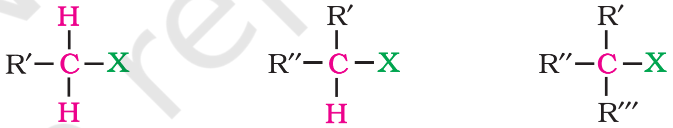

मोनोहैलोऐरीन  डाइहैलोऐरीन  ट्राइहैलोऐरीन

मोनोहैलोयौगिकों को, उस कार्बन परमाणु के संकरण के आधार पर पुनः वर्गीकृत किया जा सकता है जिससे हैलोजन परमाणु आबंधित होता है। जैसा कि नीचे वर्णित किया गया है। इस वर्ग में सम्मिलित हैं–

### 10.1.2 $sp^3$ C–X आबंध युक्त यौगिक (X = F, Cl, Br, I)

**(क) ऐल्किल हैलाइड अथवा हैलोऐल्केन (R–X)**

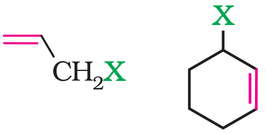
ऐल्किल हैलाइडों में हैलोजन परमाणु ऐल्किल समूह (R) से आबंधित रहता है। ये एक सजातीय श्रेणी बनाते हैं जिसे $C_nH_{2n+1}X$ से प्रदर्शित करते हैं। इन्हें उस कार्बन परमाणु की प्रकृति के आधार पर पुनः प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक में वर्गीकृत किया गया है। जिससे हैलोजन परमाणु आबंधित होता है। यदि ऐल्किल हैलाइड में हैलोजन प्राथमिक कार्बन से जुड़ा हो तो उसे प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड अथवा 1° ऐल्किल हैलाइड कहते हैं। इसी प्रकार से यदि हैलोजन द्वितीयक या तृतीयक कार्बन परमाणु से जुड़ा हो तो उसे क्रमशः द्वितीयक (अथवा 2°) और तृतीयक (अथवा 3°) ऐल्किल हैलाइड कहते हैं।




प्राथमिक (1°)  द्वितीयक (2°)  तृतीयक (3°)

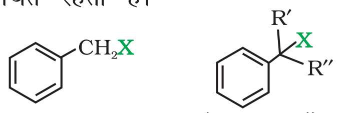
**(ख) ऐलिलिक हैलाइड**

यह वे यौगिक होते हैं जिनमें हैलोजन परमाणु कार्बन–कार्बन द्विक आबंध (C=C) के समीपवर्ती $sp^3$ संकरित कार्बन परमाणु से आबंधित रहता है अर्थात् एक ऐलिलिक कार्बन से आबंधित होता है।




**(ग) बेन्जिलिक हैलाइड**

इस प्रकार के यौगिकों में हैलोजन परमाणु ऐरोमैटिक वलय से जुड़े $sp^3$ संकरित कार्बन परमाणु से आबंधित रहता है।




(1°)  $R' = CH_3$, $R'' = H$ (2°)
$R' = R'' = CH_3$ (3°)

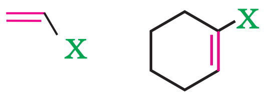
© NCERT not to be republished

### 10.1.3 $sp^2$ C–X आबंधयुक्त यौगिक

इस वर्ग में शामिल हैं–

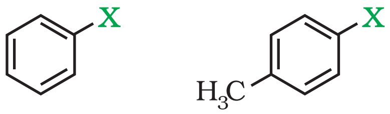
**(क) वाइनिलिक हैलाइड**

इस प्रकार के यौगिकों में हैलोजन परमाणु कार्बन-कार्बन द्विक् आबंध (C = C) के $sp^2$ संकरित कार्बन परमाणु से सीधे जुड़ा रहता है।




**(ख) ऐरिल हैलाइड**

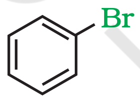
इस प्रकार के यौगिकों में हैलोजन परमाणु एक ऐरोमैटिक वलय के $sp^2$ संकरित कार्बन परमाणु से सीधे जुड़ा रहता है।

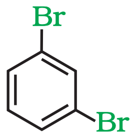


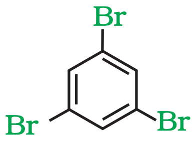

## 10.2 नामपद्धति

हैलोजन यौगिकों का वर्गीकरण सीखने के पश्चात् आइए अब हम सीखें कि इन्हें नाम कैसे दिया जाता है। ऐल्किल हैलाइडों के सामान्य नाम को व्युत्पित करने के लिए ऐल्किल समूह का नाम लिखने के पश्चात हैलाइड का नाम लिखा जाता है। नामकरण की *IUPAC* पद्धति में ऐल्किल हैलाइड का नामकरण हैलोप्रतिस्थापी हाइड्रोकार्बन के रूप में किया जाता हैं। एक हैलोजन वाले बेन्जीन के व्युत्पन्नों के सामान्य और *IUPAC* नाम एक ही होते हैं। डाइहैलोजन व्युत्पन्नों के लिए सामान्य प्रणाली में *o*-, *m*-, तथा *p*- पूर्वलग्न का उपयोग करते हैं जबकि जैसा आप कक्षा *XI* के एकक-12 में जान चुके हैं, *IUPAC* पद्धति में इसके लिए 1,2; 1,3 तथा 1,4 संख्याओं का उपयोग करते हैं।

| | $CH_3CH_2CH_2Br$ | $H_3C{-}CH(Cl){-}CH_3$ | $H_3C{-}CH(CH_3){-}CH_2Cl$ |
|---|---|---|---|
| सामान्य नाम– | n-प्रोपिल ब्रोमाइड | आइसोप्रोपिल क्लोराइड | आइसोब्यूटिल क्लोराइड |
| IUPAC नाम– | 1-ब्रोमोप्रोपेन | 2-क्लोरोप्रोपेन | 1-क्लोरो-2-मेथिलप्रोपेन |




| | | | |
|---|---|---|---|
| सामान्य नाम– | ब्रोमोबेन्जीन | *m*-डाइब्रोमोबेन्जीन | *sym*-ट्राइब्रोमोबेन्जीन |
| IUPAC नाम– | ब्रोमोबेन्जीन | 1, 3-डाइब्रोमोबेन्जीन | 1,3,5-ट्राइब्रोमोबेन्जीन |

| | $H_3C{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}Cl$ | $H_3C{-}CH(Br){-}CH_3$ |
|---|---|---|
| IUPAC नाम– | 1-क्लोरो- 2, 2-डाइमेथिलप्रोपेन | 2-ब्रोमोप्रोपेन |

समान हैलोजन परमाणुयुक्त डाइहैलोऐल्केनों को ऐल्किलिडीन या ऐल्कलीन डाइहैलाइड कहते हैं। यदि समान हैलोजन परमाणुयुक्त डाइहैलो यौगिक में दोनों हैलोजन परमाणु शृंखला के एक ही कार्बन परमाणु पर उपस्थित हों तो इसे जेम डाइहैलाइड

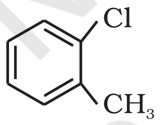
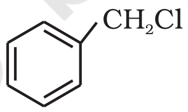
© NCERT not to be republished

या जैमिनल डाइहैलाइड कहते हैं। यदि हैलोजन परमाणु शृंखला के दो निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं पर उपस्थित हों तो उन्हें विसिनल हैलाइड कहा जाता है। सामान्य नामकरणपद्धति में *जेम*–डाइहैलाइड को ऐल्किलिडीन हैलाइड तथा *विस*–डाइहैलाइड को ऐल्किलीन डाइहैलाइड के रूप में नामित करते हैं। *IUPAC* पद्धति में इन्हें डाइहैलोऐल्केन के रूप में नामित करते हैं।

| | | |
|---|---|---|
| | $H_3C-CHCl_2$ | $H_2C-CH_2$ (Cl, Cl on adjacent carbons: $ClH_2C-CH_2Cl$) |
| सामान्य नाम– | एथिलिडीन क्लोराइड (*जेम*-डाइहैलाइड) | एथिलीन डाइक्लोराइड (*विस*-डाइहैलाइड) |
| IUPAC नाम– | 1, 1–डाइक्लोरोएथेन | 1, 2–डाइक्लोरोएथेन |

कुछ प्रमुख हैलो यौगिकों के उदाहरण सारणी 10.1 में दिए गए हैं।

**सारणी 10.1– कुछ हैलाइडों के सामान्य एवं IUPAC नाम**

| प्रारूप | सामान्य नाम | IUPAC नाम |
|---|---|---|
| $CH_3CH_2CH(Cl)CH_3$ | *sec*-ब्यूटिल क्लोराइड | 2–क्लोरोब्यूटेन |
| $(CH_3)CCH_2Br$ | *neo*-पेन्टिल ब्रोमाइड | 1–ब्रोमो–2, 2–डाइमेथिल प्रोपेन |
| $(CH_3)_3CBr$ | *tert*-ब्यूटिल ब्रोमाइड | 2–ब्रोमो–2–मेथिल प्रोपेन |
| $CH_2=CHCl$ | वाइनिल क्लोराइड | क्लोरोएथीन |
| $CH_2=CHCH_2Br$ | ऐलिल ब्रोमाइड | 3–ब्रोमोप्रोपीन |
|  | *o*-क्लोरोटॉलूईन | 1–क्लोरो–2–मेथिल बेन्जीन या 2–क्लोरोब्यूटीन |
|  | बेन्जिल क्लोराइड | क्लोरोफ़ेनिल मेथेन |
| $CH_2Cl_2$ | मेथिलीन क्लोराइड | डाइक्लोरोमेथेन |
| $CHCl_3$ | क्लोरोफॉर्म | ट्राइक्लोरोमेथेन |
| $CHBr_3$ | ब्रोमोफॉर्म | ट्राइब्रोमोमेथेन |
| $CCl_4$ | कार्बन टेट्राक्लोराइड | टेट्राक्लोरोमेथेन |
| $CH_3CH_2CH_2F$ | n-प्रोपिल फ्लुओराइड | 1–फ्लुओरोप्रोपेन |

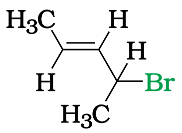
© NCERT not to be republished

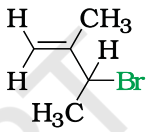
**उदाहरण 10.1** $C_5H_{11}Br$ अणुसूत्र वाले आठ संरचनात्मक समावयवियों की संरचनाएं बनाइए। *IUPAC* पद्धति के अनुसार सभी समावयवियों के नाम दीजिए तथा उन्हें प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ब्रोमाइडों के रूप में वर्गीकृत कीजिए।

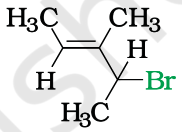
**हल**

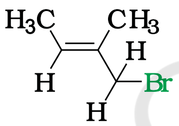
| | |
|---|---|
| $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br$ | 1-ब्रोमोपेन्टेन (1°) |
| $CH_3CH_2CH_2CH(Br)CH_3$ | 2-ब्रोमोपेन्टेन (2°) |
| $CH_3CH_2CH_2(Br)CH_2CH_3$ | 3-ब्रोमोपेन्टेन (2°) |
| $(CH_3)_2CHCH_2CH_2Br$ | 1-ब्रोमो-3-मेथिलब्यूटेन |
| $(CH_3)_2CHCH(Br)CH_3$ | 2-ब्रोमो-3-मेथिलब्यूटेन |
| $(CH_3)_2CBrCH_2CH_3$ | 2-ब्रोमो-2-मेथिलब्यूटेन (3°) |
| $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2Br$ | 1-ब्रोमो-2-मेथिलब्यूटेन (1°) |
| $(CH_3)_3CCH_2Br$ | 1-ब्रोमो-2,2-डाइमेथिलप्रोपेन (1°) |

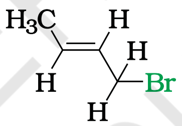
**उदाहरण 10.2** निम्नलिखित के IUPAC नाम लिखिए–

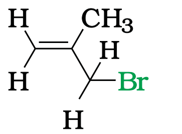
(i)


(ii)


(iii)


(iv)


(v)


(vi)


**हल**

(i) 4-ब्रोमोपेन्ट-2-ईन
(ii) 3-ब्रोमो-2-मेथिलब्यूट-1-ईन
(iii) 4-ब्रोमो-3-मेथिलपेन्ट-2-ईन
(iv) 1-ब्रोमो-2-मेथिलब्यूट-2-ईन
(v) 1-ब्रोमोब्यूट-2-ईन
(vi) 3-ब्रोमो-2-मेथिल प्रोपीन

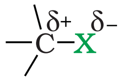
## पाठ्यनिहित प्रश्न

**10.1** निम्नलिखित यौगिकों की संरचनाएं लिखिए—

(i) 2-क्लोरो-3-मेथिलपेन्टेन
(ii) 1-क्लोरो-4-एथिलसाइक्लोहेक्सेन
(iii) 4-*तृतीयक*-ब्यूटिल-3-आयडोहेप्टेन
(iv) 1, 4-डाइब्रोमोब्यूट-2-ईन
(v) 1-ब्रोमो-4-*द्वितीयक*-ब्यूटिल-2-मेथिलबेन्ज़ीन

## 10.3 C-X आबंध की प्रकृति

हैलोजन परमाणु, कार्बन परमाणु की तुलना में अधिक विद्युतऋणात्मक होता है अत: ऐल्किल हैलाइड का कार्बन हैलोजन आबंध ध्रुवित हो जाता है। इससे कार्बन परमाणु पर आंशिक धनावेश तथा हैलोजन परमाणु पर आंशिक ऋणावेश आ जाता है।



आवर्त सारणी में वर्ग में ऊपर से नीचे की ओर जाने पर हैलोजन परमाणु का आकार बढ़ता जाता है, अत: फ्लुओरीन परमाणु सबसे छोटे आकार का तथा आयोडीन

© NCERT not to be republished

परमाणु सबसे बड़े आकार का होता है। परिणामत: कार्बन-हैलोजन आबंध की लंबाई C—F से C—I तक बढ़ती जाती है। सारणी 10.2 में कुछ विशिष्ट आबंध लंबाइयाँ, आबंध एन्थैल्पी तथा द्विध्रुव आघूर्ण दिए गए हैं।

सारणी 10.2— कार्बन-हैलोजन (C—X) आबंध लंबाई, आबंध एन्थैल्पी तथा द्विध्रुव आघूर्ण

| आबंध | आबंध लंबाई (pm) | C-X आबंध एन्थैल्पी/$kJmol^{-1}$ | द्विध्रुव आघूर्ण/Debye |
|---|---|---|---|
| $CH_3$–F | 139 | 452 | 1.847 |
| $CH_3$–Cl | 178 | 351 | 1.860 |
| $CH_3$–Br | 193 | 293 | 1.830 |
| $CH_3$–I | 214 | 234 | 1.636 |

## 10.4 ऐल्किल हैलाइडों के विरचन की विधियाँ

### 10.4.1 ऐल्कोहॉलों से

ऐल्किल हैलाइड, ऐल्कोहॉल से सर्वोत्तम प्रकार से बनाए जा सकते हैं जो आसानी से प्राप्त की जा सकती हैं। सांद्र हैलोजन अम्लों, फ़ास्फ़ोरस हैलाइड अथवा थायोनिल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया से ऐल्कोहॉल का हाइड्रॉक्सिल समूह हैलोजन द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है। इनमें से थायोनिल क्लोराइड को प्राथमिकता दी जाती है क्योंकि इस अभिक्रिया में ऐल्किल हैलाइडों के साथ दो गैसें $SO_2$ तथा HCl बनती हैं। दोनों गैसीय उत्पाद आसानी से निकल सकने वाली गैसें हैं अत: अभिक्रिया में शुद्ध ऐल्किल हैलाइड प्राप्त होता है। प्राथमिक एवं द्वितीयक ऐल्कोहॉल की HCl से अभिक्रिया में $ZnCl_2$ उत्प्रेरक की आवश्यकता होती है। तृतीयक ऐल्कोहॉल की अभिक्रिया कमरे के ताप पर केवल सांद्र HCl के साथ हिलाने पर संपन्न हो जाती है। ऐल्किल ब्रोमाइड के विरचन के लिए इसे HBr (48%) के साथ लगातार उबाला जाता है। 95 प्रतिशत ऑर्थोफ़ास्फ़ोरिक अम्ल में ऐल्कोहॉल को सोडियम अथवा पोटैशियम आयोडाइड के साथ गरम करके R–I की अच्छी लब्धि प्राप्त की जा सकती है। हैलोअम्लों से ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रियाशीलता का क्रम 3° > 2° > 1° होता है। फ़ास्फ़ोरस ट्राइब्रोमाइड तथा ट्राइआयोडाइड को सामान्यत: लाल फ़ास्फ़ोरस की क्रमश: ब्रोमीन तथा आयोडीन के साथ अभिक्रिया द्वारा स्वस्थाने यानी अभिक्रिया मिश्रण में ही उत्पन्न किया जाता है।

$$R\text{–}OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} R\text{–}Cl + H_2O$$

$$R\text{–}OH + NaBr + H_2SO_4 \longrightarrow R\text{–}Br + NaHSO_4 + H_2O$$

$$3R\text{–}OH + PX_3 \longrightarrow 3R\text{–}X + H_3PO_3 \quad (X = Cl, Br)$$

$$R\text{–}OH + PCl_5 \longrightarrow R\text{–}Cl + POCl_3 + HCl$$

$$R\text{–}OH \xrightarrow[X_2 = Br_2, I_2]{\text{लाल } P/X_2} R\text{–}X$$

$$R\text{–}OH + SOCl_2 \longrightarrow R\text{–}Cl + SO_2 + HCl$$

© NCERT not to be republished

ऐल्किल क्लोराइड का विरचन ऐल्कोहॉल में शुष्क हाइड्रोजन क्लोराइड गैस को प्रवाहित करके अथवा सांद्र जलीय हैलोजन अम्लों के साथ ऐल्कोहॉल के मिश्रण को गरम करके किया जा सकता है। ऐरिल हैलाइड के विरचन के लिए उपरोक्त विधियाँ उपयुक्त नहीं हैं; क्योंकि फ़ीनॉल में कार्बन–ऑक्सीजन आबंध में आंशिक द्विआबंध के गुण होने के कारण यह एकल आबंध से अधिक मज़बूत होता है अत: इसे एकल आबंध की तुलना में तोड़ना कठिन होता है। (एकक 11, कक्षा XI)।

### 10.4.2 हाइड्रोकार्बनों से

**(i) ऐल्केनों से मुक्त मूलक हैलोजनन द्वारा**

ऐल्केनों के मुक्त मूलक क्लोरीनन अथवा ब्रोमीनन में समावयवी मोनो तथा पॉलिहैलोऐल्केनों का जटिल मिश्रण प्राप्त होता है, जिसे शुद्ध यौगिकों में पृथक् करना कठिन होता है। परिणामत: किसी भी एक यौगिक की लब्धि कम होती है (एकक 13, कक्षा XI)।

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{या ताप}]{Cl_2/UV \text{ प्रकाश}} CH_3CH_2CH_2CH_2Cl + CH_3CH_2CHClCH_3$$

**(ii) ऐल्कीनों से**

**(क) हाइड्रोजन हैलाइड के संयोजन या योगज द्वारा—** हाइड्रोजन क्लोराइड, हाइड्रोजन ब्रोमाइड अथवा हाइड्रोजन आयोडाइड से अभिक्रिया करने पर ऐल्कीन संगत ऐल्किल हैलाइड में परिवर्तित हो जाती हैं।

प्रोपीन दो प्रकार के उत्पाद देती है परंतु मार्कोनीकॉफ के नियमानुसार एक उत्पाद प्रमुख होता है। (एकक 13, कक्षा XI)

$$CH_3CH = CH_2 + H{-}I \longrightarrow \underset{\text{अल्प}}{CH_3CH_2CH_2I} + \underset{\text{मुख्य}}{CH_3CHICH_3}$$

**(ख) हैलोजन के संयोजन द्वारा—** $CCl_4$ में घुली ब्रोमीन को ऐल्कीन में डालने से ब्रोमीन का लाल रंग विलुप्त हो जाता है। यह किसी अणु में द्विआबंध की पहचान करने की एक महत्वपूर्ण प्रयोगशाला विधि है। इस संयोजन के परिणामस्वरूप संनिधि डाइब्रोमाइड (*Vic*-dibromide) का संश्लेषण होता है जो कि रंगहीन होता है। (एकक 13, कक्षा XI)।

### 10.4.3 हैलोजन विनिमय द्वारा

ऐल्किल आयोडाइडों का विरचन प्राय: ऐल्किल क्लोराइडों/ब्रोमाइडों की शुष्क ऐसीटोन में NaI के साथ अभिक्रिया से होता है। इस अभिक्रिया को **फिंकेल्स्टाइन** अभिक्रिया कहते हैं।

$$R{-}X + NaI \longrightarrow R{-}I + NaX$$

X=Cl, Br





© NCERT not to be republished

इस प्रकार प्राप्त NaCl तथा NaBr शुष्क ऐसीटोन में अवक्षेपित हो जाते हैं तथा यह *ले-शातैलिए* के नियमानुसार अग्र अभिक्रिया को सुगम बना देता है।

धात्विक फ्लुओराइड जैसे AgF, $Hg_2F_2$, $CoF_2$ अथवा $SbF_3$ की उपस्थिति में ऐल्किल क्लोराइड/ब्रोमाइड को गरम करके उपलब्ध करना, ऐल्किल फ्लुओराइडों के संश्लेषण का सर्वोत्तम तरीका है। इस अभिक्रिया को **स्वार्ट्स** अभिक्रिया कहते हैं।

$$H_3C{-}Br + AgF \longrightarrow H_3C{-}F + AgBr$$

**उदाहरण 10.3** $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$ के मुक्त मूलक क्लोरीनन से बनने वाले सभी संभावित मोनोक्लोरो संरचनात्मक समावयवों को पहचानिए।

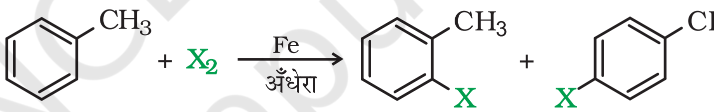
**हल** दिए गए अणु में चार विभिन्न प्रकार के हाइड्रोजन परमाणु हैं। इन हाइड्रोजन परमाणुओं के प्रतिस्थापन से निम्नलिखित चार मोनोक्लोरो व्युत्पन्न प्राप्त होंगे–

$(CH_3)_2CHCH_2CH_2Cl$, $(CH_3)_2CHCH(Cl)CH_3$,
$(CH_3)_2C(Cl)CH_2CH_3$, $CH_3CH(CH_2Cl)CH_2CH_3$

## 10.5 हैलोऐरीनों का विरचन

**(i) हाइड्रोकार्बनों से इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन द्वारा**

ऐरिल क्लोराइडों तथा ब्रोमाइडों का विरचन, आयरन या आयरन (III) क्लोराइड अथवा किसी अन्य लूईस अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऐरीनों के क्लोरीन अथवा ब्रोमीन द्वारा इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन द्वारा आसानी से किया जा सकता है।

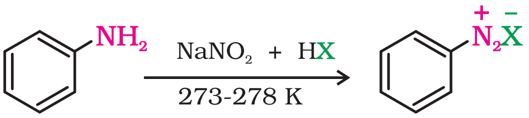



*o*- हैलोटॉलूईन *p*- हैलोटॉलूईन

*ऑर्थो* तथा *पैरा* समावयवों को, उनके गलनांकों में अत्यधिक अंतर होने के कारण सुगमतापूर्वक पृथक् किया जा सकता है। आयोडीन के साथ अभिक्रिया उत्क्रमणीय होती है तथा इस अभिक्रिया में उत्पन्न HI को ऑक्सीकृत करने के लिए ऑक्सीकरण कर्मक ($HNO_3$, $HIO_3$) की आवश्यकता होती है। फ्लुओरीन की अत्यधिक क्रियाशीलता के कारण इस विधि द्वारा फ्लुओरीन युक्त यौगिकों का विरचन नहीं किया जाता।

**(ii) ऐमीनों से सैन्डमायर-अभिक्रिया द्वारा**

जब ठंडे जलीय खनिज अम्ल में घुली अथवा निलंबित किसी प्राथमिक ऐमीन को सोडियम नाइट्राइट के साथ अभिकृत किया जाता है तो डाइऐज़ोनियम लवण बनते हैं (एकक-13, कक्षा 12)। ताज़ा बने डाइऐज़ोनियम लवण तथा क्यूप्रस क्लोराइड अथवा क्यूप्रस ब्रोमाइड के विलयन को मिलाने पर डाइज़ोनियम समूह – Cl अथवा – Br के द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है।

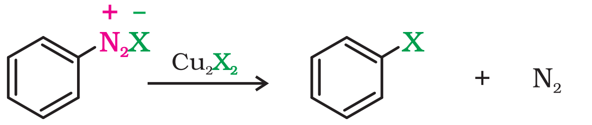



बेन्जीन डाइऐज़ोनियम हैलाइड



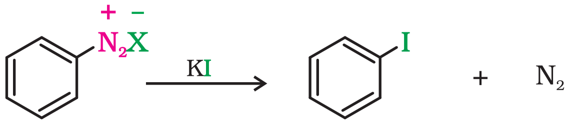


© NCERT not to be republished

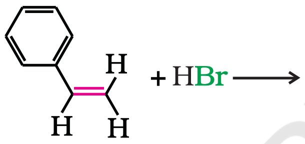


ऐरिल हैलाइड, X = Cl, Br

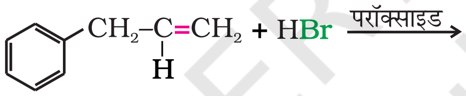
आयोडीन द्वारा डाइऐज़ोनियम समूह के प्रतिस्थापन के लिए क्यूप्रस हैलाइड की उपस्थिति आवश्यक नहीं होती तथा इसे सामान्यत: डाइऐज़ोनियम लवण तथा पोटैशियम आयोडाइड के विलयन को एक साथ हिलाकर किया जाता है।



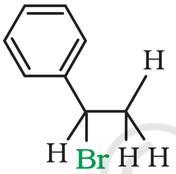
**उदाहरण 10.4** निम्नलिखित अभिक्रियाओं के उत्पाद लिखिए–

(i) 

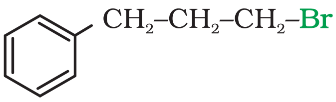
(ii) $CH_3–CH_2–CH=CH_2 + HCl \longrightarrow$

(iii) 

**हल**

(i) 

(ii) $CH_3–CH_2–CH(Cl)–CH_3$

(iii) 

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**10.2** ऐल्कोहॉल तथा KI की अभिक्रिया में सल्फ्यूरिक अम्ल का उपयोग क्यों नहीं करते?

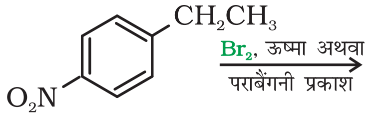
**10.3** प्रोपेन के विभिन्न डाइहैलोजन व्युत्पन्नों की संरचना लिखिए।

**10.4** $C_5H_{12}$ अणुसूत्र वाले समावयवी ऐल्केनो में से उसको पहचानिए जो प्रकाशरासायनिक क्लोरीनन पर देता है—

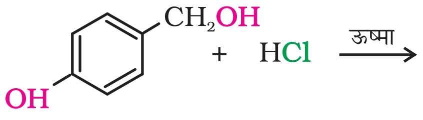
(i) केवल एक मोनोक्लोराइड, (ii) तीन समावयवी मोनोक्लोराइड, (iii) चार समावयवी मोनोक्लोराइड।

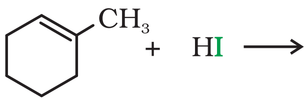
**10.5** निम्नलिखित प्रत्येक अभिक्रिया के मुख्य मोनोहैलो उत्पाद की सरंचना बनाइए।

(i)

(ii) 

© NCERT not to be republished

(iii) 

(iv) 

(v) $CH_3CH_2Br + NaI \longrightarrow$

(vi)

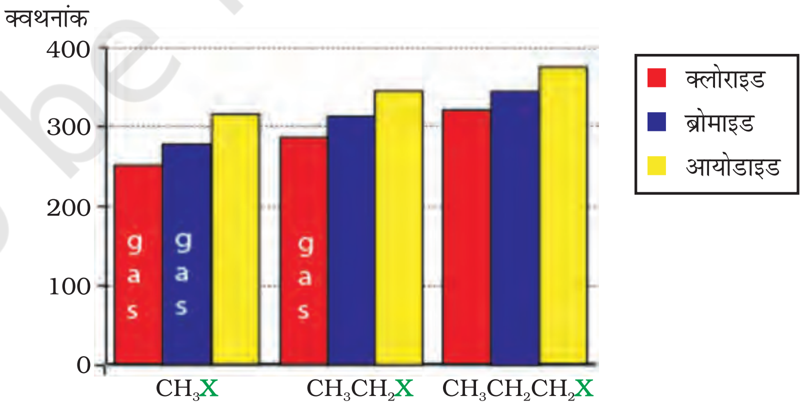
## 10.6 भौतिक गुण

शुद्ध अवस्था में ऐल्किल हैलाइड रंगहीन यौगिक होते हैं परंतु ब्रोमाइड तथा आयोडाइड, प्रकाश के संपर्क में आने पर रंगीन हो जाते हैं। अनेक वाष्पशील हैलोजन युक्त यौगिक सुगंधमय होते हैं।

**गलनांक एवं क्वथनांक**

मेथिल क्लोराइड, मेथिल ब्रोमाइड, एथिल क्लोराइड तथा कुछ क्लोरोफ्लुओरोमेथेन कमरे के ताप पर गैस के रूप में होते हैं जबकि उच्च सदस्य द्रव अथवा ठोस होते हैं। जैसा कि हम जानते हैं, कार्बनिक हैलोजन यौगिकों के अणु सामान्यत: ध्रुवीय होते हैं। उच्च ध्रुवता एवं जनक हाइड्रोकार्बन की तुलना में उच्च आण्विक द्रव्यमान होने के कारण हैलोजन व्युत्पन्नों में प्रबल अंतराआण्विक आकर्षण बल (द्विध्रुव-द्विध्रुव तथा वान्डरवाल्स) होते हैं। यही कारण है कि क्लोराइडों, ब्रोमाइडों तथा आयोडाइडों के क्वथनांक समतुल्य द्रव्यमान वाले हाइड्रोकार्बनों के क्वथनांकों की अपेक्षा महत्वपूर्ण रूप से अधिक होते हैं।

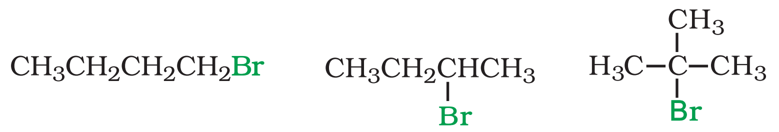
अणुओं का आकार बड़ा होने पर तथा अधिक संख्या में इलेक्ट्रॉन उपस्थित होने पर आकर्षण बल और अधिक प्रबल हो जाते हैं। चित्र 10.1 में विभिन्न हैलाइडों के क्वथनांकों में परिवर्तन का प्रारूप दिया गया है। समान ऐल्किल समूह के लिए ऐल्किल हैलाइडों के क्वथनांकों के घटने का क्रम – RI > RBr > RCl > R–F है। ऐसा हैलोजन परमाणु के आकार तथा द्रव्यमान में वृद्धि होने से वान्डरवाल्स बलों के परिमाण में वृद्धि होने के कारण होता है।




*चित्र 10.1* कुछ ऐल्किल हैलाइडों के क्वथनांकों की तुलना

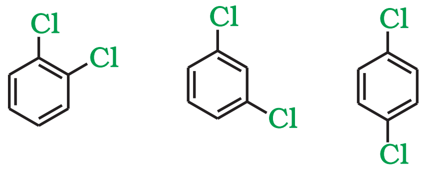
समावयवी हैलोऐल्केनों में शृंखलन बढ़ने के साथ क्वथनांक कम होते जाते हैं। (एकक 13, कक्षा XI)। उदाहरणार्थ, निम्नलिखित तीन समावयवियों में से 2-ब्रोमो-2-मेथिलप्रोपेन का क्वथनांक न्यूनतम होता है।

© NCERT not to be republished



क्वथनांक/K 375 364 346

समावयवी डाइहैलोबेन्ज़ीन के क्वथनांक लगभग समान होते हैं परंतु *पैरा*-समावयवी *आर्थो*-तथा *मेटा*-समावयवियों की अपेक्षा उच्च गलनांकी होते हैं। ऐसा पैरा समावयवियों की सममिति के कारण होता है, जिसके कारण यह *आर्थो* तथा *मेटा* समावयवियों की तुलना में क्रिस्टल जालक में अधिक समायोजित होते हैं।



| | | | |
|---|---|---|---|
| क्वथनांक/K | 453 | 446 | 448 |
| गलनांक/K | 256 | 249 | 323 |

### घनत्व

हाइड्रोकार्बनों के ब्रोमो, आयडो तथा पॉलिक्लोरो व्युत्पन्न जल की तुलना में भारी होते हैं। कार्बन परमाणुओं की संख्या, हैलोजन परमाणुओं की संख्या तथा हैलोजन परमाणु का द्रव्यमान बढ़ने से घनत्व बढ़ता जाता है (सारणी 10.3)।

सारणी 10.3— कुछ हैलोएल्केनों का घनत्व

| यौगिक | घनत्व (g/mL) | यौगिक | घनत्व (g/mL) |
|---|---|---|---|
| n–$C_3H_7Cl$ | 0.89 | $CH_2Cl_2$ | 1.336 |
| n–$C_3H_7Br$ | 1.335 | $CHCl_3$ | 1.489 |
| n-$C_3H_7I$ | 1.747 | $CCl_4$ | 1.595 |

### विलेयता

*हैलोऐल्केन जल में बहुत अल्प विलेय होते हैं।* हैलोऐल्केन को जल में घोलने के लिए ऊर्जा की आवश्यकता होती है जिससे कि हैलोऐल्केन के अणुओं के मध्य उपस्थित आकर्षण को तथा जल के अणुओं के मध्य हाइड्रोजन आबंध को तोड़ा जा सके। हैलोऐल्केन तथा जल में अणुओं के मध्य नए आकर्षण बलों के बनने से कम ऊर्जा निर्गमित होती है, क्योंकि ये आकर्षण बल जल में उपस्थित मूल हाइड्रोजन आबंधों जितने प्रबल नहीं होते। परिणामस्वरूप, हैलोऐल्केन की जल में विलेयता बहुत कम होती है। हालाँकि, हैलोऐल्केनों की प्रवृत्ति कार्बनिक विलायकों में घुलने की होती है क्योंकि हैलोऐल्केन तथा विलायक अणु के मध्य बने नए अंतराआण्विक आकर्षण बलों की सामर्थ्य लगभग उतनी ही है जितनी की टूटने वाले अलग-अलग हैलोऐल्केन तथा विलायक अणुओं के मध्य होती है।

© NCERT not to be republished

**पाठ्यनिहित प्रश्न**

**10.6** निम्नलिखित यौगिकों को क्वथनांकों के बढ़ते हुए क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

(i) ब्रोमोमेथेन, ब्रोमोफॉर्म, क्लोरोमेथेन, डाइब्रोमोमेथेन

(ii) 1-क्लोरोप्रोपेन, आइसोप्रोपिल क्लोराइड, 1-क्लोरोब्यूटेन

## 10.7 रासायनिक अभिक्रियाएँ

### 10.7.1 हैलोऐल्केनों की अभिक्रियाएँ

हैलोऐल्केनों की अभिक्रियाओं को निम्न संवर्गों में बाँटा गया है–

1. नाभिकरागी प्रतिस्थापन 2. निराकरण अभिक्रियाएँ 3. धातुओं के साथ अभिक्रिया

आप कक्षा XI में जान चुके हैं कि नाभिकरागी इलेक्ट्रॉन धनी स्पीशीज़ होती हैं, अतः वे क्रियाधार के उस भाग पर आक्रमण करती हैं, जहाँ इलेक्ट्रॉनों की अल्पता होती है। वह अभिक्रिया जिसमें एक नाभिकरागी, पहले से उपस्थित नाभिकरागी को प्रतिस्थापित करता है, नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया कहलाती है। इन अभिक्रियाओं में हैलोऐल्केन क्रियाधार होते हैं।

**1. नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ–** इस प्रकार की अभिक्रिया में नाभिकरागी उस हैलोऐल्केन (क्रियाधार) से अभिक्रिया करता है जिसमें हैलोजन परमाणु से आबंधित कार्बन परमाणु पर आंशिक धनावेश होता है, प्रतिस्थापन अभिक्रिया होती है तथा हैलाइड आयन निकल जाता है जिसे अवशिष्ट समूह कहते हैं। चूँकि प्रतिस्थापन अभिक्रिया नाभिकरागी के द्वारा प्रारंभ होती हैं अतः इसे नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया कहते हैं।

यह ऐल्किल हैलाइड की कार्बनिक अभिक्रियाओं का एक प्रमुख उपयोगी संवर्ग है जिसमें हैलोजन परमाणु $sp^3$ संकरित कार्बन परमाणु से आबंधित होता है। हैलोऐल्केनों की कुछ सामान्य नाभिकरागियों द्वारा अभिक्रिया के उपरांत बने उत्पादों को सारणी 10.4 में दिया गया है।

सारणी 10.4— ऐल्किल हैलाइडों का नाभिकरागी प्रतिस्थापन (**R-X**)

$$R-X + Nu^- \rightarrow R-Nu + X^-$$

| अभिकर्मक | नाभिकरागी ($Nu^-$) | प्रतिस्थापन उत्पाद R-Nu | मुख्य उत्पाद का वर्ग |
|---|---|---|---|
| NaOH (KOH) | $HO^-$ | R–OH | ऐल्कोहॉल |
| $H_2O$ | $H_2O$ | R–OH | ऐल्कोहॉल |
| NaOR′ | $R'O^-$ | R–OR' | ईथर |
| NaI | $I^-$ | R–I | ऐल्किल आयोडाइड |
| $NH_3$ | $\ddot{N}H_3$ | $RNH_2$ | प्राथमिक ऐमीन |
| $R'NH_2$ | $R'\ddot{N}H_2$ | R.NHR' | द्वितीयक ऐमीन |
| R'R''NH | $R'R''\ddot{N}H$ | RNR'R'' | तृतीयक ऐमीन |
| KCN | $\bar{C}\equiv N:$ | RCN | नाइट्राइल (सायनाइड) |
| AgCN | $Ag-C\equiv N:$ | RNC (आइसोसायनाइड) | आइसोनाइट्राइल |
| $KNO_2$ | $O=\ddot{N}-\ddot{O}$ | R–O–N=O | ऐल्किल नाइट्राइट |
| $AgNO_2$ | $Ag-\ddot{O}-N=O$ | $R-NO_2$ | नाइट्रोऐल्केन |

© NCERT not to be republished

| | | | |
|---|---|---|---|
| R'COOAg | $R'COO^-$ | R'COOR | एस्टर |
| $LiAlH_4$ | $H^-$ | RH | हाइड्रोकार्बन |
| $R'^- M^+$ | $R'^-$ | RR' | ऐल्केन |

सायनाइड तथा नाइट्राइट जैसे समूहों में दो नाभिकरागी केंद्र होते हैं तथा इन्हें *उभदंती नाभिकरागी* कहा जाता है। वास्तव में सायनाइड समूह दो अंशदायी संरचनाओं का संकर होता है। अत: यह दो भिन्न प्रकार से नाभिकरागी के रूप में कार्य कर सकता है। $[^{\ominus}C\equiv N \leftrightarrow :C=N^{\ominus}]$ अर्थात् कार्बन परमाणु से जुड़ने के परिणामस्वरूप ऐल्किल सायनाइड तथा नाइट्रोजन परमाणु से जुड़ने के परिणामस्वरूप आइसोसायनाइड बनाता है। इसी प्रकार से नाइट्राइट आयन भी **उभदंती नाभिकरागी** के दो भिन्न संयोजन केंद्रों वाला $[^{-}O-\ddot{N}=O]$ है। ऑक्सीजन के द्वारा जुड़ने के परिणामस्वरूप ऐल्किल नाइट्राइट तथा नाइट्रोजन के द्वारा जुड़ने के परिणामस्वरूप यह नाइट्रोऐल्केन बनता है।

**उदाहरण 10.5**

हैलोऐल्केन की KCN से अभिक्रिया करके मुख्य उत्पाद के रूप में ऐल्किल सायनाइड बनाते हैं, जबकि AgCN से अभिक्रिया करने पर आइसोसायनाइड प्रमुख उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है। समझाइए।

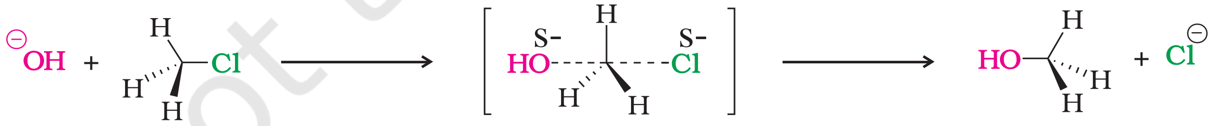
**हल**

KCN प्रमुखत: आयनिक होता है तथा विलयन में सायनाइड आयन देता है। यद्यपि कार्बन तथा नाइट्रोजन दोनों ही परमाणु इलेक्ट्रॉन युगल प्रदान करने की स्थिति में होते हैं परंतु आक्रमण मुख्यत: कार्बन परमाणु के द्वारा होता है न कि नाइट्रोजन परमाणु के द्वारा; क्योंकि C–C आबंध C–N आबंध की तुलना में अधिक स्थायी होता है। तथापि, AgCN मुख्यत: सहसंयोजक प्रकृति का होता है तथा इसका नाइट्रोजन परमाणु इलेक्ट्रॉन युगल प्रदान करने के लिए सक्षम होता है, इसलिए आइसोसायनाइड मुख्य उत्पाद के रूप में बनता है।

**क्रियाविधि**–अभिक्रिया दो भिन्न क्रियाविधियों द्वारा संपन्न होती है जिनका वर्णन नीचे किया गया है–

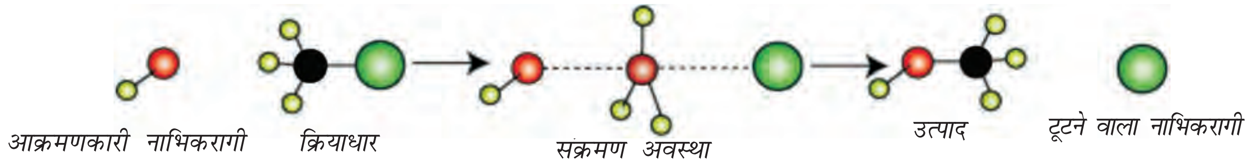
**(क) द्विअणुक नाभिकरागी (नाभिकस्नेही) प्रतिस्थापन अभिक्रिया ($S_N2$)**

$CH_3Cl$ तथा हाइड्रॉक्साइड आयन की अभिक्रिया, जिसमें मेथेनॉल तथा क्लोराइड आयन बनता है, द्वितीय कोटि बलगतिकी का अनुसरण करती है। अर्थात्, अभिक्रिया का वेग दोनों अभिक्रियकों की सांद्रता पर निर्भर करता है। इस अभिक्रिया को आरेखीय रूप में चित्र 10.2 (पृष्ठ 316) द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।




जैसा कि आप पूर्व में कक्षा 11 के एकक 12.3.2 में सीख चुके हैं, ठोस वेज़ पृष्ठ के ऊपर की ओर आने वाले आबंध को, टूटी हुई लाइन पृष्ठ से पीछे की ओर जाने वाले आबंध को तथा सीधी लाइन पृष्ठ के तल में उपस्थित आबंध को प्रदर्शित करती है।

© NCERT not to be republished




*चित्र 10.2– लाल गेंद आक्रमणकारी हाइड्रॉक्साइड आयन को तथा हरी गेंद निकलने वाले हैलाइड आयन को प्रदर्शित करती है।*

*सन् 1937 में एडवर्ड डेवी ह्यूहेस एवं सर क्रिस्टोफर इन्गोल्ड ने $S_N2$ अभिक्रियाओं की क्रियाविधि दी।*

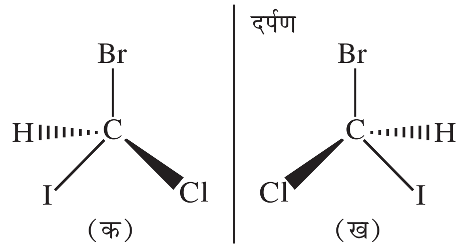
*ह्यूहेस ने इन्गोल्ड के निर्देशन में कार्य करके लंदन विश्वविद्यालय से डी.एस.सी. की उपाधि प्राप्त की।*

यह द्विअणुक नाभिकरागी प्रतिस्थापन ($S_N2$) को प्रदर्शित करता है। आक्रमणकारी नाभिकरागी की ऐल्किल हैलाइड से अन्योन्यक्रिया होने पर कार्बन-हैलाइड आबंध टूटता है तथा साथ ही कार्बन एवं आक्रमणकारी नाभिकरागी के बीच में एक नया आबंध बनता है। यहाँ पर C तथा O के मध्य C-O बंध बनता है। ये दोनों प्रक्रियाएँ एक साथ एक ही पद में संपन्न होती हैं तथा कोई मध्यवर्ती नहीं बनता। जैसे-जैसे अभिक्रिया प्रगति करती है तथा आने वाले नाभिकरागी एवं कार्बन परमाणु के मध्य आबंध बनना प्रारंभ हो जाता है; कार्बन परमाणु एवं अवशिष्ट समूह के मध्य आबंध दुर्बल होने लगता है। जैसे ही ऐसा होता है, क्रियाधार के कार्बन-हाइड्रोजन बंध, आक्रमणकारी नाभिकरागी से दूर होने लगते हैं। संक्रमण स्थिति में तीनों C-H बंध एक ही तल में हो जाते हैं तथा आक्रमणकारी एवं टूटने वाला नाभिकरागी कार्बन से अंशतः जुड़े रहते हैं। जैसे ही आक्रमणकारी नाभिकरागी कार्बन के समीप पहुँचता है, C-H बंध पहले की दिशा में तब तक अग्रसर होते रहते हैं जब तक टूटने वाला समूह कार्बन से टूटकर अलग नहीं हो जाता परिणामस्वरूप आक्रमण के लिए उपलब्ध कार्बन परमाणु का विन्यास प्रतीप हो जाता है, ठीक उसी प्रकार जिस प्रकार कि तेज हवाओं में छाता अंदर की ओर से बाहर उलट जाता है, इसके साथ ही अवशिष्ट समूह निकल जाता है। इस प्रक्रिया को **विन्यास का प्रतीपन** कहते हैं। संक्रमण अवस्था में कार्बन परमाणु एक ही समय पर आने वाले नाभिकरागी तथा निकलने वाले अवशिष्ट समूह दोनों के साथ जुड़ा रहता है। अतः संक्रमण अवस्था में कार्बन परमाणु एक साथ पाँच परमाणुओं से आबंधित रहता है। इस प्रकार की संरचना अस्थायी होती है तथा इसे यौगिक के रूप में अभिक्रिया मिश्रण से पृथक नहीं किया जा सकता।

### विन्यास

त्रिविम में कार्बन से जुड़े क्रियात्मक समूहों की व्यवस्था विन्यास कहलाती है। नीचे दी गई संरचना (क) तथा (ख) को सावधानी पूर्वक देखिए।

यह एक यौगिक की दो संरचनाएँ हैं। इनमें कार्बन से जुड़े क्रियात्मक समूहों की त्रिविम व्यवस्था भिन्न है। संरचना (ख) संरचना (क) की दर्पण प्रतिबिम्ब है। हम कह सकते हैं कि संरचना (ख) में कार्बन का विन्यास संरचना (क) में कार्बन के विन्यास का दर्पण प्रतिबिम्ब है।

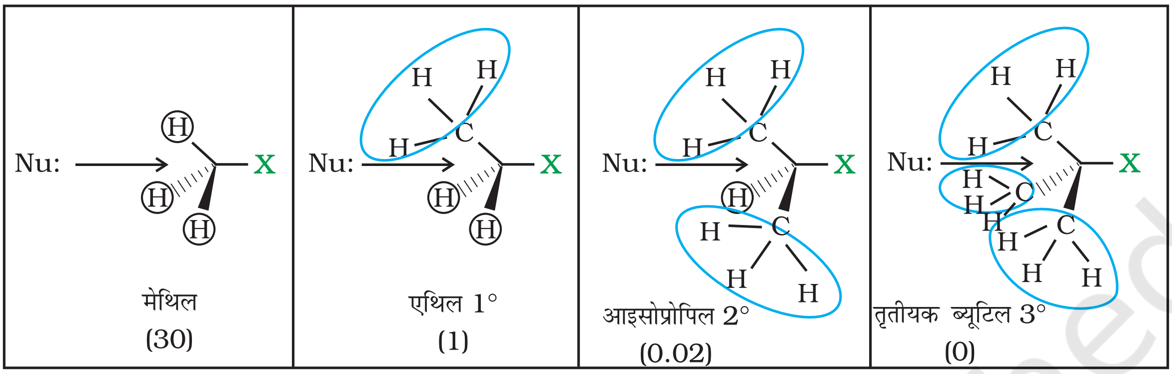



चूँकि इस अभिक्रिया में नाभिकरागी अवशिष्ट समूह युक्त कार्बन परमाणु के निकट आता है, अतः इस कार्बन परमाणु पर अथवा उसके निकट उपस्थित स्थूल समूह प्रभावशाली अवरोध (निरोधक प्रभाव) उत्पन्न करता है। सामान्य ऐल्किल हैलाइडों में

© NCERT not to be republished

मेथिल हैलाइड सबसे अधिक शीघ्रता से $S_N2$ अभिक्रिया देता है क्योंकि इसमें केवल तीन छोटे हाइड्रोजन परमाणु होते हैं। तृतीयक ऐल्किल हैलाइड सबसे कम क्रियाशील होते हैं क्योंकि स्थूल समूह आगमनकारी नाभिकरागी के लिए अवरोध उत्पन्न करते हैं (चित्र 10.3)। अतः अभिक्रियाशीलता का क्रम निम्नलिखित होता है–

प्राथमिक हैलाइड > द्वितीयक हैलाइड > तृतीयक हैलाइड




*चित्र 10.3 $S_N2$ अभिक्रिया में त्रिविम प्रभाव, $S_N2$ अभिक्रिया के तुलनात्मक वेग कोष्ठक में दिए हैं।*

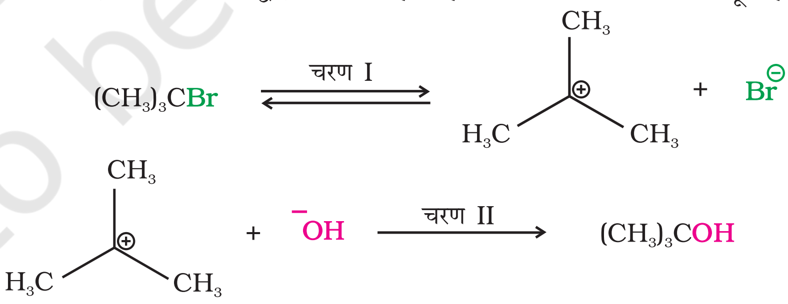
### (ख) एकाण्विक नाभिकरागी प्रतिस्थापन ($S_N1$)

$S_N1$ अभिक्रियाएं सामान्यतः ध्रुवीय प्रोटिक विलायकों (जैसे जल, ऐल्कोहॉल, ऐसीटिक अम्ल आदि) में संपन्न होती हैं। *तृतीयक*-ब्यूटिल ब्रोमाइड तथा हाइड्रॉक्साइड आयन के मध्य अभिक्रिया *तृतीयक*-ब्यूटिल ऐल्कोहॉल देती है एवं प्रथम कोटि की बलगतिकी का अनुसरण करती है। अर्थात् अभिक्रिया का वेग केवल एक अभिक्रियक की सांद्रता पर निर्भर करता है, जो कि *तृतीयक*-ब्यूटिल ब्रोमाइड है।

$$(CH_3)_3CBr + \bar{O}H \longrightarrow (CH_3)_3COH + Br^-$$

2-ब्रोमो-2-मेथिलप्रोपेन → 2-मेथिलप्रोपेन-2-ऑल

यह दो चरणों में संपन्न होती है। प्रथम चरण में ध्रुवीय C-Br आबंध का धीमा विदलन एक कार्बोकैटायन तथा एक ब्रोमाइड आयन बनता है। द्वितीय चरण में इस प्रकार निर्मित कार्बोकैटायन पर नाभिकरागी के द्वारा आक्रमण होता है तथा प्रतिस्थापन अभिक्रिया पूर्ण होती है।




चरण-1 सबसे धीमा तथा उत्क्रमणीय होता है इसमें C–Br आबंध का विदलन होता है जिसके लिए ऊर्जा प्रोटिक विलायकों के प्रोटॉन द्वारा हैलाइड आयन के विलायक योजन से प्राप्त होती है। चूँकि अभिक्रिया की दर सबसे धीमे चरण पर निर्भर करती है, अतः अभिक्रिया का वेग केवल ऐल्किल हैलाइड की सांद्रता पर निर्भर करता है, न कि हाइड्रॉक्साइड आयन की सांद्रता पर। इसके अतिरिक्त कार्बोकैटायन का स्थायित्व जितना अधिक होगा, ऐल्किल हैलाइड से इसका विरचन उतना ही सरल होगा तथा अभिक्रिया का वेग उतना ही अधिक

होगा। ऐल्किल हैलाइडों में 3° ऐल्किल हैलाइड, तीव्रता से $S_N1$ अभिक्रिया देते हैं क्योंकि 3° कार्बोकैटायन का स्थायित्व सर्वाधिक होता है। हम $S_N1$ तथा $S_N2$ अभिक्रिया के लिए ऐल्किल हैलाइड की क्रियाशीलता के क्रम को संक्षेप में निम्न प्रकार से दे सकते हैं–

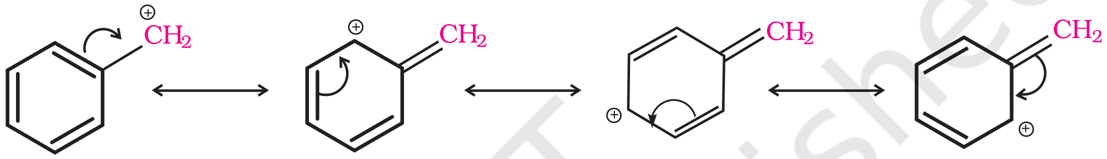
$S_N2$ अभिक्रिया के लिए →

तृतीयक हैलाइड; द्वितीयक हैलाइड; प्राथमिक हैलाइड; $CH_3X$

← $S_N1$ अभिक्रिया के लिए

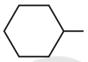
इन्हीं कारणों से ऐलिलिक तथा बेन्ज़िलिक हैलाइड $S_N1$ अभिक्रिया के प्रति अधिक क्रियाशीलता प्रदर्शित करते हैं। इस प्रकार निर्मित कार्बोकैटायन अनुनाद के द्वारा स्थायित्व प्राप्त कर लेता है जैसा कि नीचे दर्शाया गया है–

$$H_2C=CH-\overset{\oplus}{C}H_2 \longleftrightarrow H_2\overset{\oplus}{C}-CH=CH_2$$



दोनों क्रियाविधियों में दिए हुए ऐल्किल समूह के लिए, हैलाइड R-X की क्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार होता है– R–I > R– Br > R–Cl > R–F.

**उदाहरण 10.6** निम्नलिखित हैलोजन यौगिकों के युगलों में कौन सा यौगिक $S_N2$ अभिक्रिया तीव्रता से देगा?

**हल**  $CH_2Cl$; यह प्राथमिक हैलाइड है अतः $S_N2$ अभिक्रिया तीव्रता से देता है।

I ; बड़े आकार के कारण आयोडीन बेहतर अवशिष्ट समूह है अतः आने वाले नाभिकरागी की उपस्थिति में द्रुत वेग से निकल जाएगा।

**उदाहरण 10.7** $S_N1$ व $S_N2$ अभिक्रिया में निम्नलिखित यौगिकों की अभिक्रियाशीलता का क्रम अनुमानित कीजिए।

(i) ब्रोमोब्यूटेन के चार समावयवी

(ii) $C_6H_5CH_2Br, C_6H_5CH(C_6H_5)Br, C_6H_5CH(CH_3)Br, C_6H_5C(CH_3)C_6H_5Br$

**हल** (i) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br < (CH_3)_2CHCH_2Br < CH_3CH_2CH(Br)CH_3 < (CH_3)_3CBr$ ($S_N1$)

$CH_3CH_2CH_2CH_2Br > (CH_3)_2CHCH_2Br > CH_3CH_2CH(Br)CH_3 > (CH_3)_3CBr$ ($S_N2$)

$(CH_3)_2CH$– समूह के इलेक्ट्रॉन दाता प्रेरणिक प्रभाव के अधिक होने के कारण दो प्राथमिक ब्रोमाइडों में से $(CH_3)_2CHCH_2Br$ से निर्मित मध्यवर्ती कार्बोकैटायन, $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$ से बने कार्बोकैटायन की अपेक्षा अधिक स्थायी होगा। अतः $S_N1$ अभिक्रिया में $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$ की अपेक्षा $(CH_3)_2CHCH_2Br$ अधिक क्रियाशील होता है। $CH_3CH_2CH(Br)CH_3$ एक द्वितीयक ब्रोमाइड है। जबकि $(CH_3)_3CBr$ तृतीयक ब्रोमाइड

© NCERT not to be republished

है, अत: $S_N1$ अभिक्रिया के लिए अभिक्रियाशीलता का क्रम उपरोक्त होता है। $S_N2$ अभिक्रिया में उपर्युक्त अभिक्रियाशीलता का क्रम विपरीत हो जाता है, क्योंकि इलेक्ट्रॉन रागी कार्बन पर त्रिविम बाधा इसी क्रम में बढ़ती है।

(ii) $C_6H_5C(CH_3)(C_6H_5)Br > C_6H_5CH(C_6H_5)Br > C_6H_5CH(CH_3)Br > C_6H_5CH_2Br$ ($S_N1$)
$C_6H_5C(CH_3)(C_6H_5)Br < C_6H_5CH(C_6H_5)Br < C_6H_5CH(CH_3)Br < C_6H_5CH_2Br$ ($S_N2$)
दोनों द्वितीयक ब्रोमाइडों में से, $C_6H_5CH\ (C_6H_5)Br$ से प्राप्त कार्बोकैटायन माध्यमिक, $C_6H_5CH\ (CH_3)Br$ से प्राप्त होने वाले माध्यमिक की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है, क्योंकि यह दो फ़ेनिल समूहों द्वारा अनुनाद के कारण स्थायित्व प्राप्त कर लेता है। इसलिए, पहला ब्रोमाइड दूसरे की अपेक्षा $S_N1$ अभिक्रियाओं में अधिक क्रियाशील होता है। फ़ेनिल समूह मेथिल समूह से अधिक स्थूल होता है, इसलिए $S_N2$ अभिक्रियाओं में $C_6H_5CH\ (C_6H_5)Br$, $C_6H_5CH\ (CH_3)Br$ की अपेक्षा कम क्रियाशील होता है।

**(ग) नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के त्रिविम रासायनिक पहलू**

नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के त्रिविम रासायनिक पहलू को समझने के लिए हमें कुछ मूलभूत त्रिविम-रासायनिक सिद्धांतों तथा प्रतीकों (**ध्रुवण घूर्णकता, काइरलता, धारण, प्रतिलोमन तथा रेसिमीकरण** आदि) को सीखना होगा।

*विलियम निकॉल (1768-1851) ने समतल ध्रुवित प्रकाश उत्पन्न करने वाला पहला प्रिज़्म बनाया।*

**(i) ध्रुवण घूर्णकता**–कुछ यौगिकों के विलयन में से समतल ध्रुवित प्रकाश गुज़ारे जाने पर (जो कि सामान्य प्रकाश को निकॉल प्रिज़्म से गुज़ारने पर प्राप्त होता है) यह इस प्रकाश के तल को घूर्णित कर देते हैं। इस प्रकार के यौगिकों को ध्रुवण घूर्णक यौगिक कहते हैं। उस कोण को जिस पर ध्रुवित प्रकाश का तल घूर्णित हो जाता है, ध्रुवणमापी नामक उपकरण के द्वारा मापा जा सकता है। यदि यौगिक समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को दाईं ओर घुमा देता है अर्थात् घड़ी की सुई की दिशा में घुमा देता है तो उसे दक्षिण ध्रुवण घूर्णक (ग्रीक में दाहिनी ओर घूर्णन) अथवा *d* रूप कहते हैं तथा इसे घूर्णन कोण से पूर्व धनात्मक (+) चिह्न द्वारा प्रदर्शित करते हैं। यदि प्रकाश का तल बाईं ओर घूर्णित होता है, अर्थात् घड़ी की सूई के विपरीत दिशा में, तो यौगिक को वाम ध्रुवण धूर्णक अथवा *l* रूप कहते हैं तथा घूर्णन कोण से पूर्व ऋणात्मक (–) चिह्न लगाते हैं। इस प्रकार के (+) तथा (–) समावयवियों को **ध्रुवण समावयवी** कहते हैं तथा इस परिघटना को **ध्रुवण समावयवता** कहते हैं।

*जैकब्स हैन्ड्रिक्स वान्ट हॉफ (1852-1911) ने 1901 में विलयनों पर अपने कार्य के लिए रसायन का प्रथम नोबेल पुरस्कार प्राप्त किया।*

**(ii) आण्विक असममितता, काइरलता एवं प्रतिबिंब रूप**–*लुइस पाश्चर* (1848) के इस प्रेक्षण ने आधुनिक त्रिविम रसायन की आधारशिला रखी कि कुछ यौगिकों के क्रिस्टल, दर्पण प्रतिबिंब रूपों में पाए जाते हैं। उन्होंने प्रदर्शित किया कि दोनों प्रकार के क्रिस्टलों के समान सांद्रता वाले जलीय विलयन, समान परिमाण, किंतु विपरीत दिशा में ध्रुवण घूर्णन प्रदर्शित करते हैं। उनको विश्वास था कि दोनों प्रकार के क्रिस्टलों के ध्रूवण घूर्णन में अंतर इनके अणुओं में परमाणुओं की तीनों विमाओं में भिन्न व्यवस्था (**विन्यास**) से संबंधित होता है। डच वैज्ञानिक *जे. वान्ट हॉफ* तथा फ्रांसिसी वैज्ञानिक *ले बेल* ने उसी वर्ष (1874), में स्वतंत्र रूप से कार्य करते हुए तर्क दिया कि केंद्रीय कार्बन परमाणु के चारों ओर, समूहों (संयोजकताओं) की त्रिविम व्यवस्था चतुष्फलकीय होती है और यदि कार्बन परमाणु से जुड़े सभी प्रतिस्थापी भिन्न हों तो अणु का दर्पण प्रतिबिंब अणु पर अध्यारोपित नहीं होता। ऐसे कार्बन परमाणु को **असममित कार्बन** परमाणु अथवा **त्रिविमकेंद्र** कहते हैं। परिणामी अणु की सममितता भंग हो जाती है तथा इसे असममित अणु कहते हैं। अणु की **असममितता** तथा दर्पण



© NCERT not to be republished

**काइरलता**

वह वस्तु जो अपने दर्पण प्रतिबिंब पर अध्यारोपित नहीं हो सकती, काइरल कहलाती है।

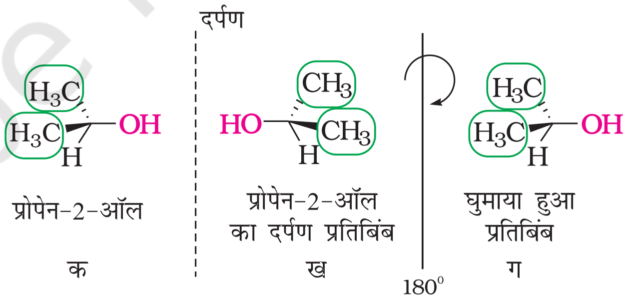
*चित्र 10.4– कुछ काइरल एवं अकाइरल वस्तुओं के उदाहरण*

प्रतिबिंब का अणु पर अध्यारोपित न होना इस प्रकार के कार्बनिक यौगिकों में ध्रुवण घूर्णन के लिए उत्तरदायी होती है।

सममितता तथा असममितता हमारे दैनिक जीवन में काम आने वाली वस्तुओं में भी देखने को मिलती है। गोले, घन, शंकु, ग्लोब आदि सभी के दर्पण प्रतिबिंब उनके समान होते हैं तथा ये दर्पण प्रतिबिंब पर अध्यारोपित किए जा सकते हैं। तथापि बहुत सी वस्तुएं अपने दर्पण प्रतिबिंब पर अध्यारोपित नहीं होतीं। उदाहरणार्थ, आपका बायाँ तथा दायाँ हाथ समान दिखाई देता है; लेकिन यदि आप अपने बाएं हाथ को दाहिने हाथ पर उसी समतल में ले जाते हुए रखें तो दोनों एक दूसरे को ठीक-ठीक नहीं ढकते। वे वस्तुएं जो अपने दर्पण प्रतिबिंब पर अध्यारोपित नहीं होतीं (दोनों हाथों के समान) **काइरल** कहलाती हैं तथा इस गुण को **काइरलता** कहते हैं काइरल अणु ध्रुवण घूर्णक होते हैं तथा वे वस्तुएं जो कि अपने दर्पण प्रतिबिंब पर अध्यारोपित हो जाती हैं, उन्हें **एकाइरल** कहते हैं।

उपरोक्त आण्विक काइरलता के इस परीक्षण को कार्बनिक अणुओं तथा उनके दर्पण प्रतिबिंब के मॉडल बनाकर अथवा त्रिविमीय संरचना का आरेख बनाकर एवं उसे कल्पना में प्रतिबिंब पर अध्यारोपित करके किया जा सकता है। इसके अतिरिक्त अन्य कई सहायक हैं जो हमें काइरल अणु की पहचान करने में मदद करते हैं। इनमें से एक सहायक असममित कार्बन परमाणु की उपस्थिति है। आइए, हम दो साधारण अणुओं, प्रोपेन-2-ऑल (चित्र 10.5) एवं ब्यूटेन-2-ऑल (चित्र 10.6) तथा उनके दर्पण प्रतिबिंब रूपों पर विचार करें।

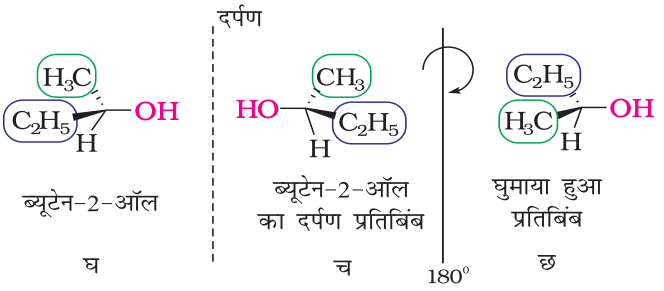
जैसा कि आप स्पष्टत: देख सकते हैं कि प्रोपेन-2-ऑल में असममित कार्बन परमाणु नहीं है, क्योंकि चतुष्फलकीय कार्बन परमाणु से जुड़े चारों समूह असमान नहीं हैं, हम दर्पण प्रतिबिंब (ख) को 180° पर घुमाते हैं तथा प्राप्त संरचना (ग) को संरचना (क) पर अध्यारोपित करने का प्रयत्न करते हैं। यह संरचनाएँ पूर्णत: अध्यारोपित हो जाती हैं। अत: प्रोपेन-2-ऑल एक **एकाइरल** अणु है।



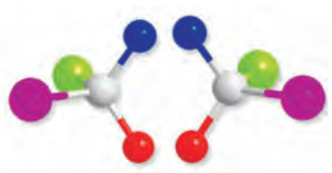

*चित्र 10.5– 'क' के प्रतिबिंब रूप 'ख' को 180° घुमाने पर 'ग' प्राप्त होता है 'ग' को 'क' पर अध्यारोपित कर सकते हैं।*

ब्यूटेन-2-ऑल में चतुष्फलकीय कार्बन परमाणु से जुड़े चारों समूह भिन्न हैं। अत: अपेक्षा अनुसार यह **काइरल** है। काइरल अणु के सामान्य उदाहरण जैसे कि; 2-कलोरोब्यूटेन, 2, 3-डाइहाइड्रॉक्सी प्रोपेनैल ($OHC\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH$); ब्रोमोक्लोरोआयडोमेथेन (BrClHI); 2-ब्रोमोप्रोपेनॉइक अम्ल ($H_3C\text{-}CHBr\text{-}COOH$) आदि हैं।

© NCERT not to be republished




*चित्र 10.6– 'घ' के प्रतिबिंब रूप 'च' को 180° घुमाने पर 'छ' प्राप्त होता है 'छ' को 'घ' पर अध्यारोपित नहीं कर सकते।*



*चित्र 10.7– एक काइरल अणु एवं उसका दर्पण प्रतिबिंब*

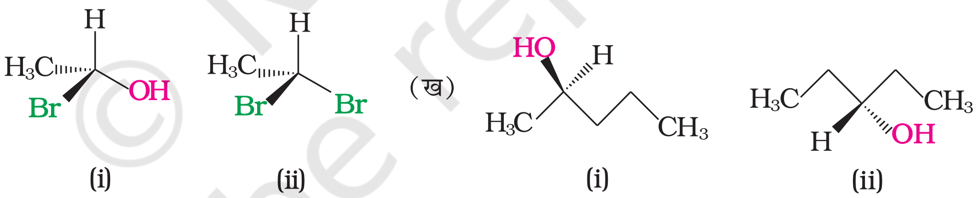
जिन त्रिविम समावयवियों का संबंध परस्पर अध्यारोपित न हो सकने वाले दर्पण प्रतिबिंबों की तरह होता है, उन्हें **प्रतिबिंब रूप** (एनेनटियोमर) कहते हैं (चित्र 10.7)। चित्र 10.6 में 'घ' एवं 'च' प्रतिबिंब रूप हैं।

प्रतिबिंब रूपों के भौतिक गुण जैसे गलनांक, क्वथनांक, अपवर्तनांक आदि समान होते हैं। इनमें अंतर केवल समतल ध्रुवित प्रकाश को घूर्णित करने में होता है। यदि एक *प्रतिबिंब रूप दक्षिण ध्रुवण घूर्णक* हो तो दूसरा *वाम ध्रुवण घूर्णक* होगा।

> ध्रुवण घूर्णन के चिह्न का अणु के निरपेक्ष (वास्तविक) विन्यास से कोई संबंध नहीं होता।

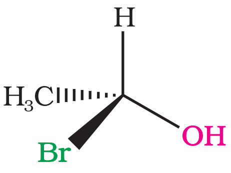
**उदाहरण 10.8** निम्नलिखित यौगिकों के युगलों में से काइरल व एकाइरल यौगिकों को पहचानिए। (वेज तथा डेश निरूपण कक्षा 11 चित्र 12.1 के अनुसार)

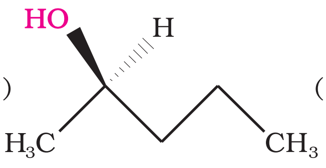
(क) (ख)




(ग) $CH_3CHCH_2CH_3$ (Br on the second carbon) (i)  $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$ (ii)

**हल**

(क) 

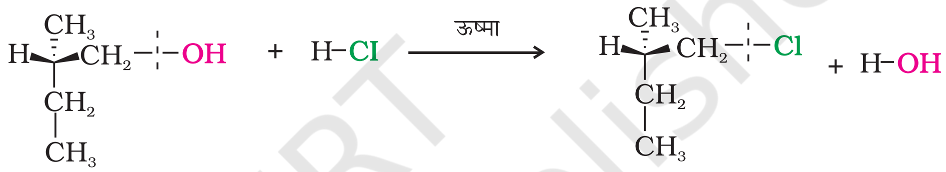

(ख) 


(ग) $CH_3CHCH_2CH_3$ (Br on the second carbon)

© NCERT not to be republished

दो प्रतिबिंब रूपों के समान अनुपात में मिश्रण का ध्रुवण घूर्णन शून्य होगा, क्योंकि एक समावयवी के द्वारा उत्पन्न घूर्णन को दूसरा समावयवी निरस्त कर देगा। इस प्रकार के मिश्रण को **रेसिमिक मिश्रण** अथवा **रेसिमिक अंशातरण** कहते हैं। एक रेसिमिक मिश्रण को उसके नाम से पूर्व *dl* अथवा (±) पूर्वलग्न लगाकर प्रदर्शित करते हैं। उदाहरणार्थ, (±) ब्यूटेन-2-ऑल। प्रतिबिंब रूप के रेसिमिक मिश्रण में परिवर्तित होने के प्रक्रम को, **रेसिमीकरण** कहते हैं।

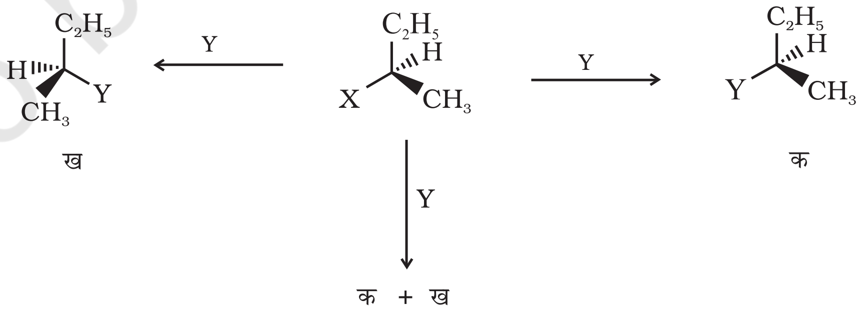
**(iii) धारण (Retention)—** रासायनिक अभिक्रिया अथवा रूपांतरण के समय एक असममित केंद्र के आबंधों के त्रिविम विन्यास की अखंडता बने रहने को विन्यास का धारण कहते हैं। सामान्यत: किसी अभिक्रिया के दौरान यदि त्रिविम केंद्र से आबंधित कोई बंध नहीं टूटता तो उत्पाद में त्रिविम केंद्र के चारों ओर समूहों का वही सामान्य विन्यास होगा जैसा कि अभिक्रियक में था। ऐसी अभिक्रिया विन्यास के धारण के साथ संपन्न होती है। उदाहरण के लिए उस अभिक्रिया पर विचार करें जिसमें (−)-2-मेथिलब्यूटेन-1-ऑल को सांद्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उपस्थिति में गरम किया जाता है।




(−)-2-मेथिलब्यूटेन-1-ऑल (+)-1-क्लोरो-2-मेथिलब्यूटेन

यह ध्यान देना महत्वपूर्ण है कि अभिक्रियक एवं उत्पाद में असममित केंद्र समान हैं। किंतु उत्पाद में ध्रुवण घूर्णक का चिन्ह बदल गया है, क्योंकि दो भिन्न यौगिकों का विन्यास असममित केंद्र पर एक समान होने पर भी ध्रुवण घूर्णन भिन्न हो सकता है। एक दक्षिण ध्रुवण घूर्णक (+चिह्न) जबकि दूसरा बाम ध्रुवण घूर्णक (−चिह्न) हो सकता है।

**(iv) प्रतिलोमन, धारण तथा रेसिमीकरण–** जब असममित कार्बन से जुड़ा कोई बंध टूटता है तो असममित कार्बन परमाणु पर किसी अभिक्रिया के तीन प्रकार के परिणाम होते हैं। निम्नलिखित अभिक्रिया में Y के द्वारा X समूह के प्रतिस्थापन पर विचार कीजिए—




यदि केवल यौगिक 'क' प्राप्त होता है तो इसे विन्यास का धारण कहते हैं। नोट करें कि (क) में विन्यास सुरक्षित रहता है।

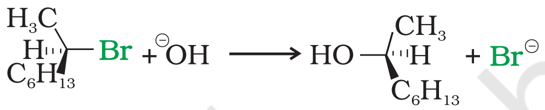
यदि केवल यौगिक 'ख' प्राप्त होता है तो इसे विन्यास का प्रतिलोमन कहते हैं। (ख) में विन्यास का प्रतिलोमन हो गया है।

© NCERT not to be republished

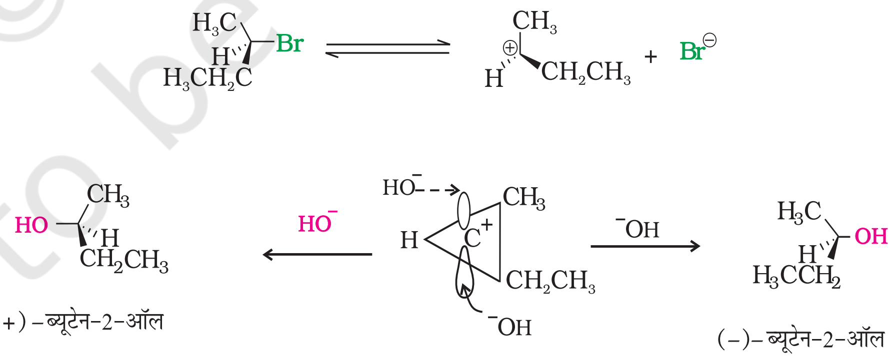
यदि दोनों यौगिकों 'क' तथा 'ख' का मिश्रण 50 : 50 अनुपात में प्राप्त होता है तो इस प्रक्रिया को रेसिमीकरण कहते हैं तथा उत्पाद ध्रुवण घूर्णक नहीं होगा, क्योंकि एक समावयवी समतल ध्रुवित प्रकाश को दूसरे से विपरीत दिशा में घूर्णित करेगा।

**आइए अब हम $S_N1$ व $S_N2$ क्रियाविधियों का ध्रुवण घूर्णक ऐल्किल हैलाइड लेकर पुनरवलोकन करें।**

ध्रुवण घूर्णक ऐल्किल हैलाइडों में $S_N2$ क्रियाविधि द्वारा प्राप्त उत्पाद का विन्यास अभिक्रियक की तुलना में प्रतिलोम होगा। ऐसा इसलिए होगा क्योंकि नाभिकरागी, जिस दिशा में हैलोजन परमाणु जुड़ा है उसके विपरीत दिशा में जुड़ता है। जब (–)-2-ब्रोमोऑक्टेन की अभिक्रिया सोडियम हाइड्रॉक्साइड से कराते हैं तो (+)-ऑक्टेन-2-ऑल बनता है जिसमें –OH समूह ब्रोमाइड के विपरीत स्थिति पर स्थान ग्रहण करता है।



अतः ध्रुवण घूर्णक हैलाइडों में $S_N2$ अभिक्रिया विन्यास के प्रतिलोमन के साथ संपन्न होती है। ध्रुवण घूर्णक ऐल्किल हैलाइडों के लिए $S_N1$ अभिक्रिया रेसिमीकरण के साथ संपन्न होती है। क्या आप सोच सकते हैं कि ऐसा क्यों होता है? वास्तव में धीमे चरण में बना कार्बोकैटायन $sp^2$ संकरित होने के कारण समतलीय हो जाता है (एकाइरल)। नाभिकरागी समतल कार्बोकैटायन पर समतल के ऊपर अथवा नीचे दोनों दिशाओं से आक्रमण कर सकता है। फलस्वरूप उत्पाद में ऐसा मिश्रण प्राप्त होता है जिसमें एक उत्पाद में विन्यास संरक्षित रहता है। (-OH उसी स्थिति पर जुड़ता है जहाँ हैलाइड आयन था) तथा दूसरे में विन्यास (-OH, हैलाइड आयन के विपरीत दिशा में जुड़ता है) विपरीत होता है। इसे ध्रुवण घूर्णक-2-ब्रोमोब्यूटेन के जल अपघटन द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है जिससे (±)-ब्यूटेन-2-ऑल का विरचन होता है।



(+)-ब्यूटेन-2-ऑल (–)-ब्यूटेन-2-ऑल

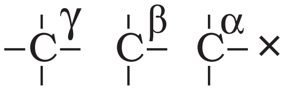
## 2. विलोपन अभिक्रिया

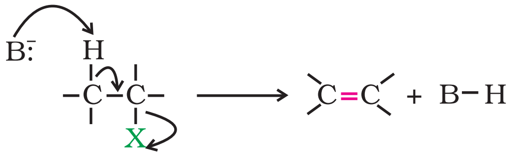
जब β-हाइड्रोजन परमाणु युक्त हैलोऐल्केन को पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के ऐल्कोहॉली विलयन के साथ गरम किया जाता है तो β-कार्बन से हाइड्रोजन परमाणु तथा α-कार्बन से हैलोजन परमाणु का विलोपन होता है। इसके परिणामस्वरूप एक ऐल्कीन

उत्पाद के रूप में प्राप्त होती है। चूँकि विलोपन अभिक्रिया में β–हाइड्रोजन परमाणु सम्मिलित होता है। अत: इसे सामान्यतया **β–विलोपन** भी कहते हैं।

**किसी अणु में α तथा β कार्बन का स्थान**

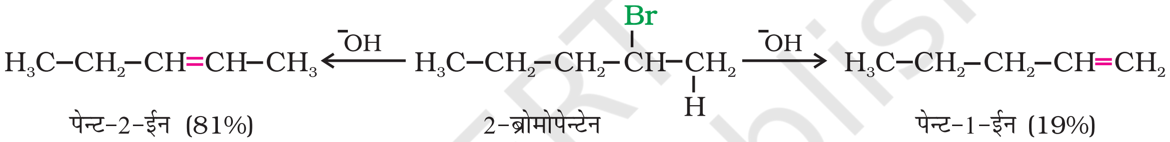
कार्बन जिससे हैलोजन परमाणु सीधा जुड़ा रहता है, उसे α कार्बन कहते हैं। इससे जुड़े अगले कार्बन को β–कार्बन तथा β–कार्बन से जुड़े कार्बन को α–कार्बन कहते हैं।



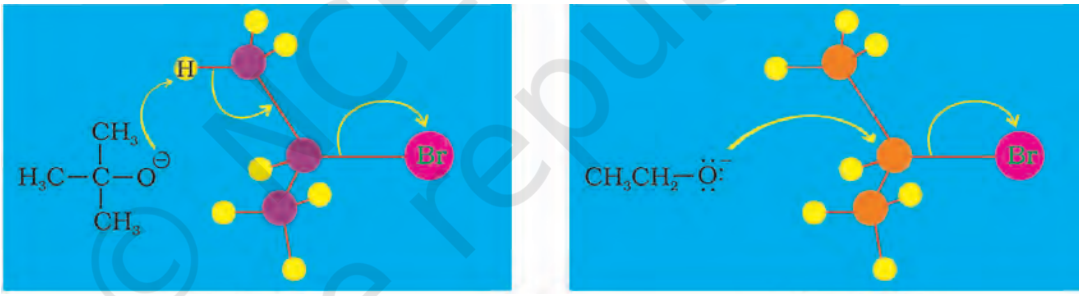




B = क्षार ; X = अवशिष्ट समूह

यदि एक से अधिक β–हाइड्रोजन परमाणु उपलब्ध होने के कारण एक से अधिक प्रकार की एल्कीन बनने की संभावना हो तो सामान्यत: एक ऐल्कीन मुख्य उत्पाद के रूप में बनती है। इस प्रकार के प्रारूप को सर्वप्रथम रूसी रसायनज्ञ *ऐलेक्ज़ेण्डर जेटसेफ* (जिन्हें सेत्जेफ भी उच्चारित किया जाता है) ने प्रेक्षित किया। इन्होंने 1875 में एक नियम प्रतिपादित किया जिसे निम्नलिखित प्रकार से संक्षेपित किया जा सकता है ***"विहाइड्रोजनन के फलस्वरूप वह ऐल्कीन मुख्य रूप से निर्मित होती है जिसमें द्विक्आबंधी कार्बन परमाणुओं पर ऐल्किल समूहों की संख्या अधिक होती है।"*** अत: 2–ब्रोमोपेन्टेन मुख्य उत्पाद के रूप में पेन्ट–2–ईन देता है।




पेन्ट–2–ईन (81%) 2–ब्रोमोपेन्टेन पेन्ट–1–ईन (19%)




विलोपन बनाम प्रतिस्थापन

**विलोपन बनाम प्रतिस्थापन**

एक रासायनिक अभिक्रिया प्रतिस्पर्धा का परिणाम होती हैं जिसमें सबसे तेज़ धावक दौड़ जीतता है। अणुओं का एक समूह अधिकांशत: वह करने का प्रयास करता है जो कि उसके लिए सरल होता है। जब β– हाइड्रोजन परमाणु युक्त एक ऐल्किल हैलाइड किसी क्षार अथवा नाभिकरागी के साथ अभिक्रिया करता है तो दो प्रतिस्पर्धात्मक पथ उपलब्ध होते हैं– प्रतिस्थापन ($S_N1$ तथा $S_N2$) तथा विलोपन। किस पथ का चयन होगा, यह ऐल्किल हैलाइड की प्रकृति, क्षार, नाभिकरागी का आकार एवं सामर्थ्य तथा अभिक्रिया की परिस्थितियों पर निर्भर करता है। अत: एक बड़ा नाभिकरागी क्षार के समान व्यवहार को प्राथमिकता देता है तथा चतुष्फलकीय कार्बन परमाणु के निकट जाने के स्थान पर एक प्रोटॉन का आहरण करता है (त्रिविम कारण)। इसी प्रकार से प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड $S_N2$ अभिक्रिया को प्राथमिकता देगा, द्वितीयक ऐल्किल हैलाइड की प्राथमिकता $S_N2$ की होगी अथवा विलोपन की; यह क्षार अथवा नाभिकरागी की सामर्थ्य पर निर्भर करता है तथा तृतीयक ऐल्किल हैलाइड $S_N1$ को प्राथमिकता देगा अथवा विलोपन को यह कार्बोकैटायन के स्थायित्व अथवा ऐल्कीन के अधिक प्रतिस्थापन पर निर्भर करेगा।

© NCERT not to be republished

### 3. धातुओं से अभिक्रिया

अधिकांश कार्बनिक क्लोराइड, ब्रोमाइड तथा आयोडाइड कुछ धातुओं के साथ अभिक्रिया करके कार्बन-धातु आबंधयुक्त यौगिक देते हैं। इस प्रकार के यौगिकों को **कार्बधात्विक यौगिक** कहते हैं। ऐल्किल मैग्नीशियम हैलाइड RMgX कार्ब-धात्विक यौगिकों का एक मुख्य वर्ग है। जिनकी खोज *विक्टर ग्रीन्यार* ने 1900 में की थी। इन्हें **ग्रीन्यार अभिक्रियक** कहा जाता है। ये अभिक्रियक हैलोऐल्केन की शुष्क ईथर की उपस्थिति में मैग्नीशियम धातु से अभिक्रिया द्वारा प्राप्त किए जाते हैं।

$$CH_3CH_2Br + Mg \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} \underset{\text{ग्रीन्यार अभिक्रियक}}{CH_3CH_2MgBr}$$

*विक्टर ग्रीन्यार की रसायनज्ञ के रूप में शैक्षणिक शुरुआत विचित्र थी। उन्होंने गणित में डिग्री प्राप्त की; किंतु वे अंततोगत्वा रसायन शास्त्र की ओर अग्रसर हुए। यह भौतिक रसायन का गणित कार्य क्षेत्र नहीं था; अपितु कार्बनिक रसायन का था। मेथिलन के लिए एक उत्कृष्ट उत्प्रेरक की खोज करते हुए उन्होंने देखा कि डाइएथिल ईथर में जिंक, इस कार्य के लिए प्रयोग में लिया जाता है। उन्होंने जानना चाहा कि क्या इसके स्थान पर मैग्नीशियम/ईथर संयोग भी सफल हो सकता है? ग्रीन्यार अभिक्रियक सर्वप्रथम 1900 में प्रस्तुत किए गए। ग्रिन्यार ने इस कार्य का उपयोग 1901 में अपनी पीएच.डी. उपाधि के लिए किया। 1910 में ग्रीन्यार नेंसी विश्वविद्यालय में प्रोफ़ेसर पद पर नियुक्त हुए। वर्ष 1912 में उन्होंने पॉल साबात्ये (Paul Sabitier) के साथ संयुक्त रूप से रसायन शास्त्र का नोबेल पुरस्कार प्राप्त किया। पॉल साबात्ये ने निकैल उत्प्रेरित हाइड्रोजनन पर कार्य किया था।*

ग्रीन्यार अभिक्रियक में कार्बन मैग्नीशियम बंध सहसंयोजक आबंध होता है परंतु विद्युतधनी मैग्नीशियम के इलेक्ट्रॉन आकर्षित करने के कारण यह आबंध अत्यधिक ध्रुवीय होता है। मैग्नीशियम तथा हैलोजन आबंध आवश्यक रूप से आयनिक होता है।

$$\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{Mg}\overset{\delta-}{X}$$

ग्रीन्यार अभिकर्मक अत्यधिक क्रियाशील होते हैं तथा किसी भी स्रोत से प्राप्त प्रोटॉन से अभिक्रिया कर हाइड्रोकार्बन देते हैं। यहाँ तक कि जल ऐल्कोहॉल तथा ऐमीन भी इन्हें संगत हाइड्रोकार्बन में परिवर्तित करने के लिए पर्याप्त अम्लीय होते हैं।

$$RMgX + H_2O \longrightarrow RH + Mg(OH)X$$

अतः ग्रीन्यार अभिक्रियक के साथ अभिक्रिया के समय लेशमात्र नमी को भी निकालना आवश्यक है। इसलिए अभिक्रिया को शुष्क ईथर में किया जाता है। वहीं दूसरी ओर, ऐल्किल हैलाइड को हाइड्रोकार्बन में परिवर्तित करने के लिए इसे एक विधि माना जा सकता है।

*वुर्ट्ज़ अभिक्रिया*

ऐल्किल हैलाइड शुष्क ईथर में सोडियम के साथ अभिक्रिया करके हाइड्रोकार्बन बनाते हैं। जिसमें मूल हैलाइड में उपस्थित कार्बन परमाणुओं से दुगुने कार्बन परमाणु होते हैं। इस अभिक्रिया को वुर्ट्ज़ अभिक्रिया कहते हैं (कक्षा XI, एकक 13)।

$$2RX + 2Na \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} RR + 2NaX$$

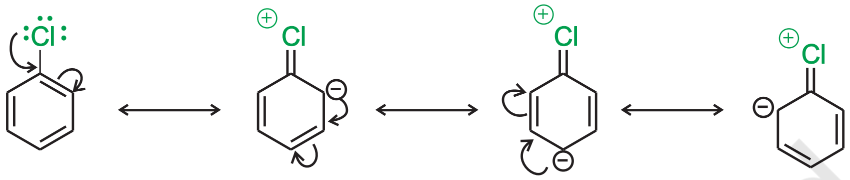
© NCERT not to be republished

## 10.7.2 हैलोएरीनों की अभिक्रियाएं

**1. नाभिकरागी प्रतिस्थापन**

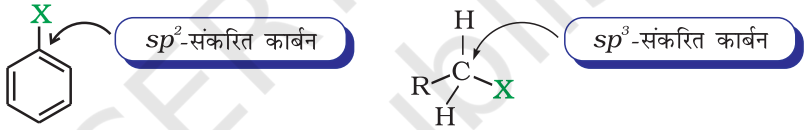
ऐरिल हैलाइड नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के प्रति निम्नलिखित कारणों से कम क्रियाशील होते हैं।

**(i) अनुनाद प्रभाव**–हैलोऐरीन में हैलोजन परमाणु पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युगल वलय के $\pi$ इलेक्ट्रॉनों के साथ संयुग्मन में होते हैं तथा निम्नलिखित अनुनादी संरचनाएं संभव हैं।




अनुनाद के कारण C–Cl आबंध में आंशिक द्विबंध के गुण आ जाते हैं। जिसके परिणामस्वरूप हैलोऐल्केन की तुलना में हैलोऐरीन में आबंध विदलन अपेक्षाकृत कठिन होता है। अतः ये नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के प्रति कम क्रियाशील होती हैं।

**(ii) C-X आबंध में कार्बन परमाणु के संकरण में अंतर**– हैलोऐल्केन में हैलोजन से जुड़ा कार्बन परमाणु $sp^3$ संकरित होता है जबकि हैलोऐरीन में हैलोजन परमाणु से जुड़ा कार्बन परमाणु $sp^2$ संकरित होता है।



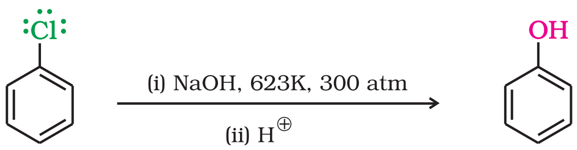

अधिक $s$ गुणयुक्त $sp^2$ संकरित कार्बन अधिक विद्युतऋणात्मक होता है तथा हैलोऐल्केन में कम $s$ गुण युक्त $sp^3$ संकरित कार्बन परमाणु की तुलना में C-X आबंध के इलेक्ट्रॉन युगल को अपेक्षाकृत अधिक सुदृढ़ता से थाम सकता है। अतः हैलोऐल्केन में C–Cl आबंध की लम्बाई 177pm है जबकि हैलोऐरीन में 169 pm है। चूँकि लंबे बंध की तुलना में छोटे बंध को तोड़ना कठिन होता है, अतः नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया में हैलोऐल्केनों की तुलना में हैलोऐरीन कम क्रियाशील होते हैं।

**(iii) फेनिल धनायन का अस्थायित्व**– स्वआयनन के फलस्वरूप हैलोऐरीनों से बना फेनिल धनायन अनुनाद के द्वारा स्थायी नहीं हो पाएगा। अतः $S_N1$ क्रियाविधि की संभावना समाप्त हो जाती है।

**(iv)** संभावित प्रतिकर्षण के कारण इलेक्ट्रॉनधनी नाभिकरागी के इलेक्ट्रॉनधनी ऐरीन की ओर जाने की संभावना कम होती है।

*हाइड्रॉक्सिल समूह के द्वारा प्रतिस्थापन*

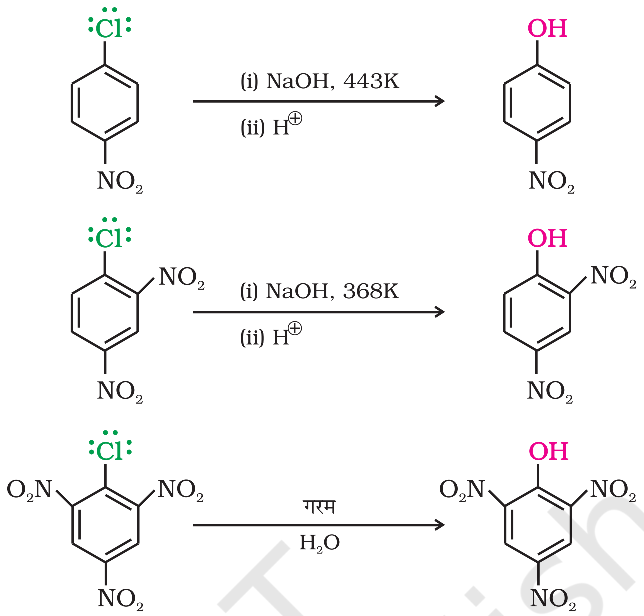
623K ताप तथा 300 वायुमंडलीय दाब पर जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गरम करने पर क्लोरोबेन्जीन को फीनॉल में परिवर्तित कर सकते हैं।



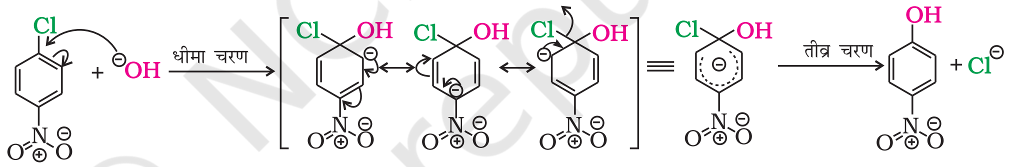



© NCERT not to be republished

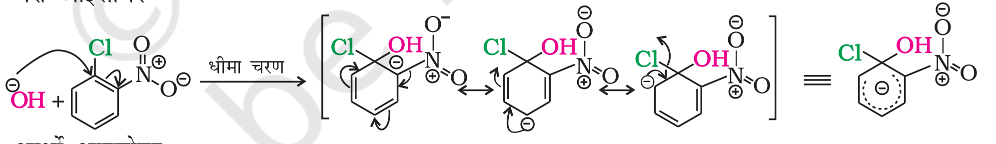
*आर्थो*-तथा *पैरा*-स्थिति पर इलेक्ट्रॉन-अपनयक समूह $(-NO_2)$ उपस्थित होने पर हैलोऐरीन की क्रियाशीलता बढ़ जाती है।



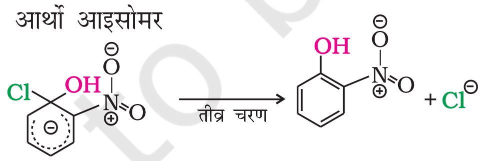

जब $-NO_2$ समूह *आर्थो*- तथा *पैरा*-स्थितियों पर जुड़ा होता है, तब यह प्रभाव अधिक प्रबल होता है। तथापि, इलेक्ट्रॉन अपनयक समूह के *मैटा*-स्थिति पर जुड़े होने की स्थिति में हैलोएरीनों की अभिक्रियाशीलता पर कोई प्रभाव प्रेक्षित नहीं होता है। अभिक्रिया की क्रियाविधि को निम्न प्रकार से आरेखित किया जा सकता है।

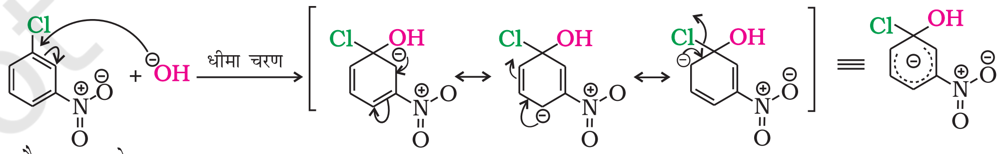



पैरा आइसोमर

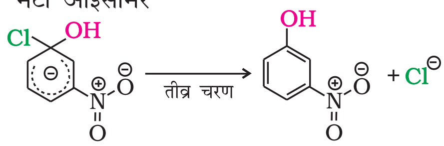



आर्थो आइसोमर




मैटा आइसोमर



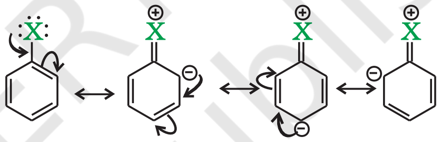

© NCERT not to be republished

क्या आप विचार कर सकते हैं कि $-NO_2$ समूह *ऑर्थो*- तथा *पैरा*- स्थिति पर ही प्रभाव क्यों दर्शाता है, *मेटा*-स्थिति पर क्यों नहीं?

जैसा कि दर्शाया गया है, कि *ऑर्थो*- तथा *पैरा*-स्थिति पर नाइट्रो समूह की उपस्थिति से बेन्जीन वलय पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम हो जाता है। फलतः हैलोऐरीन पर नाभिकरागी का आक्रमण सरल हो जाता है। इस प्रकार बना कार्बऐनायन अनुनाद के द्वारा स्थायित्व प्राप्त कर लेता है। हैलोजन प्रतिस्थापी के स्थान से *ऑर्थो*- एवं *पैरा*-स्थितियों पर स्थित कार्बनों पर उत्पन्न ऋणावेश $-NO_2$ के द्वारा स्थायित्व प्राप्त कर लेता है जबकि *m*-नाइट्रोक्लोरोबेन्जीन में एक भी संरचना इस प्रकार की नहीं होती जिसमें $-NO_2$ समूह की उपस्थिति वाले कार्बन परमाणु पर ऋणावेश हो। अतः *मेटा*- स्थिति पर उपस्थित नाइट्रो समूह ऋणावेश को स्थायित्व प्रदान नहीं करता तथा *मेटा*- स्थिति पर उपस्थित $-NO_2$ समूह का अभिक्रियाशीलता पर कोई प्रभाव प्रेक्षित नहीं होता।

### *2. इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं*

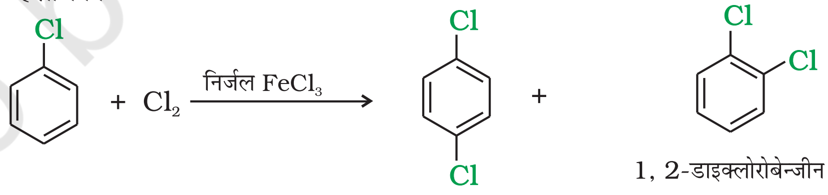
हैलोऐरीन, बेन्जीन की तरह सामान्य इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं जैसे- हैलोजनन, नाइट्रोकरण, सल्फोनेशन तथा फ्रीडेल-क्राफ्ट आदि अभिक्रियाएं देती हैं। हैलोजन परमाणु के आंशिक निष्क्रियक होते हुए भी इसका *o*– तथा *p*– निर्देशकारी प्रभाव होता है। अतः अगला प्रतिस्थापन हैलोजन के स्थान से *ऑर्थो* और *पैरा* स्थितियों पर होता है। हैलोजन के *ऑर्थो* एवं *पैरा* निर्देशक प्रभाव को अनुनाद संरचनाओं की ओर ध्यान देकर आसानी से समझ सकते हैं।




I II III IV

अनुनाद के कारण, *मेटा*- स्थिति की तुलना में *आर्थो*- तथा *पैरा*- स्थितियों पर इलेक्ट्रॉन घनत्व अधिक बढ़ जाता है। $-I$ प्रभाव के कारण हैलोजन परमाणु की प्रकृति बेन्जीन वलय के इलेक्ट्रॉन आकर्षित करने की होती है, इसलिए बेन्जीन की तुलना में वलय कुछ मात्रा में निष्क्रिय हो जाती है। अतः हैलोऐरीन में इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं मंद होती हैं तथा बेन्जीन की तुलना में अधिक उग्र परिस्थितियों की आवश्यकता होती है।

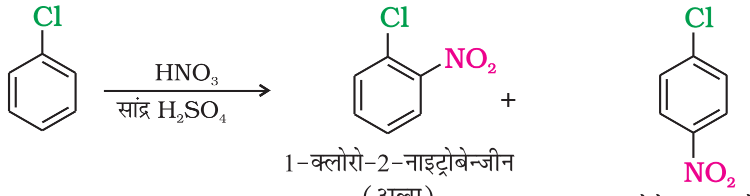
(i) हैलोजनन




1, 4-डाइक्लोरोबेन्जीन (मुख्य)

1, 2-डाइक्लोरोबेन्जीन (अल्प)

(ii) नाइट्रोकरण

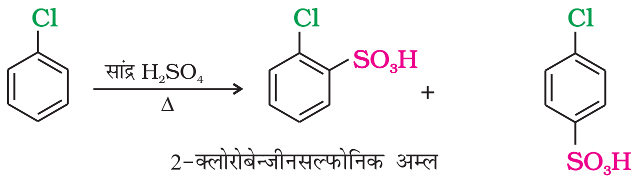



1-क्लोरो-2-नाइट्रोबेन्जीन (अल्प)

1-क्लोरो-4-नाइट्रोबेन्जीन (मुख्य)

© NCERT not to be republished

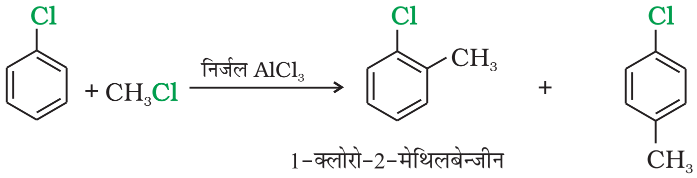
(iii) सल्फोनेशन




2-क्लोरोबेन्जीनसल्फोनिक अम्ल (अल्प)

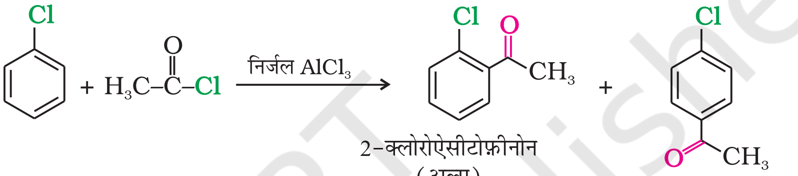
4-क्लोरोबेन्जीनसल्फोनिक अम्ल (मुख्य)

(iv) फ्रीडेल क्राफ्ट अभिक्रिया




1-क्लोरो-2-मेथिलबेन्जीन (अल्प)

1-क्लोरो-4-मेथिलबेन्जीन (मुख्य)

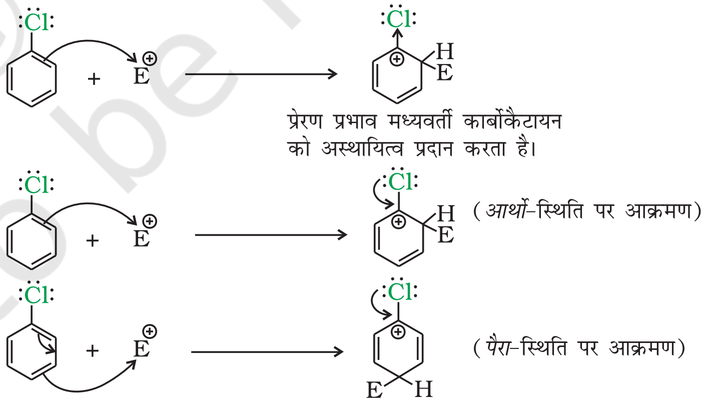



2-क्लोरोऐसीटोफ़ीनोन (अल्प)

4-क्लोरोऐसीटोफ़ीनोन (मुख्य)

**उदाहरण 10.9** क्लोरीन यद्यपि इलेक्ट्रॉन अपनयक समूह है फिर भी यह ऐरोमैटिक इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में *ऑर्थो*- तथा *पैरा*- निर्देशक है, क्यों?

**हल** प्रेरण प्रभाव के कारण क्लोरीन इलेक्ट्रॉन आकर्षित करती है तथा अनुनाद के कारण इलेक्ट्रॉन निर्गमित करती है। प्रेरण प्रभाव के कारण क्लोरीन इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में बने मध्यवर्ती कार्बोकैटायन को अस्थायित्व प्रदान करती है।




प्रेरण प्रभाव मध्यवर्ती कार्बोकैटायन को अस्थायित्व प्रदान करता है।

अनुनाद प्रभाव मध्यवर्ती कार्बोकैटायन को स्थायित्व प्रदान करता है।

अनुनाद के द्वारा हैलोजन कार्बोकैटायन को स्थायित्व प्रदान करने का प्रयास करती है तथा यह प्रभाव *आर्थो*- एवं *पैरा*-स्थितियों पर अधिक प्रबल होता है। **अनुनाद प्रभाव की तुलना में**

© NCERT not to be republished

**प्रेरण प्रभाव अधिक प्रबल होता है, अतः नेट प्रभाव इलेक्ट्रॉन अपनयन करने का होता है जिससे निष्क्रियण उत्पन्न होता है।** *ऑर्थो*– एवं *पैरा*– स्थिति पर आक्रमण में अनुनाद प्रभाव, प्रेरण प्रभाव के विपरीत कार्य करता है, अतः *ऑर्थो*– एवं *पैरा*– स्थिति के निष्क्रियण को कम करता है। इस प्रकार अभिक्रियाशीलता, प्रबल प्रेरण प्रभाव के द्वारा तथा अभिविन्यास, अनुनाद प्रभाव के द्वारा नियंत्रित होता है।

## पाठ्यनिहित प्रश्न

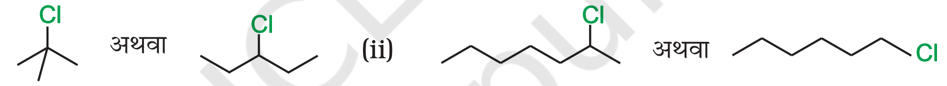
**10.7** निम्नलिखित युगलों में से आप कौन से ऐल्किल हैलाइड द्वारा $S_N2$ क्रियाविधि से अधिक तीव्रता से अभिक्रिया करने की अपेक्षा करते हैं? अपने उत्तर को समझाइए।

(i) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$ अथवा $CH_3CH_2CH(Br)CH_3$

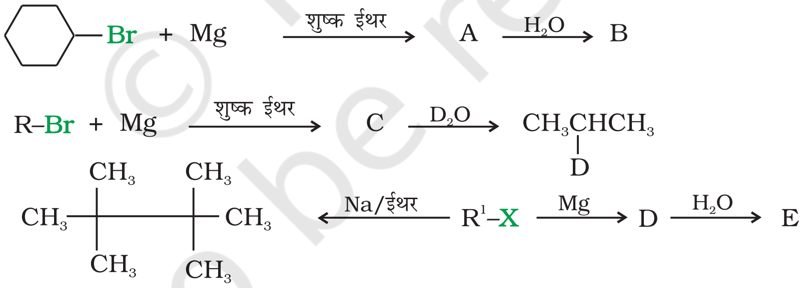
(ii) $CH_3CH_2CH(Br)CH_3$ अथवा $H_3C-C(CH_3)_2-Br$

(iii) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2Br$ अथवा $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2Br$

**10.8** हैलोजन यौगिकों के निम्नलिखित युगलों में से कौन सा यौगिक तीव्रता से $S_N1$ अभिक्रिया करेगा?

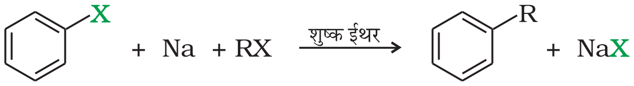
(i)  (ii)


**10.9** निम्नलिखित में A, B, C, D, E, R तथा $R^1$ को पहचानिए–



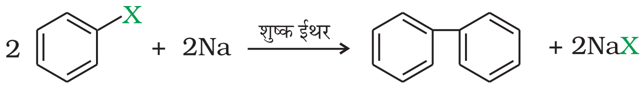

### 3. धातुओं के साथ अभिक्रिया

**वुर्ट्ज-फिटिग अभिक्रिया–** ऐल्किल हैलाइड तथा ऐरिल हैलाइड का मिश्रण, सोडियम के साथ शुष्क ईथर की उपस्थिति में गरम करने पर ऐल्किलऐरीन देता है तथा इसे **वुर्ट्ज-फिटिग** अभिक्रिया कहते हैं।




not to be republished © NCERT

**फिटिग अभिक्रिया–**ऐरिल हैलाइड भी शुष्क ईथर में सोडियम के साथ अभिक्रिया द्वारा सजातीय यौगिक देते हैं, जिसमें दो ऐरिल समूह परस्पर जुड़े रहते हैं। इसे **फिटिग अभिक्रिया** कहते हैं।




डाइफेनिल

## 10.8 पॉलिहैलोजन यौगिक

एक से अधिक हैलोजन परमाणुयुक्त यौगिक सामान्यत: पॉलिहैलोजन यौगिक कहलाते हैं। इनमें से अनेक यौगिक उद्योगों तथा कृषि में उपयोगी हैं। इस खंड में कुछ महत्वपूर्ण पॉलिहैलोजन यौगिकों का वर्णन किया गया है।

### 10.8.1 डाइक्लोरोमेथेन (मेथिलीन क्लोराइड)

डाइक्लोरोमेथेन का अत्यधिक उपयोग विलायक के रूप में, पेंट अपयनक में, ऐरोसॉल में प्रणोदक के रूप में तथा औषध निर्माण की प्रक्रिया में विलायक के रूप में होता है। यह धातु की सफ़ाई एवं फिनिशिंग विलायक के रूप में प्रयुक्त होता है। मेथिलीन क्लोराइड मनुष्यों के केंद्रीय तंत्रिका तंत्र को हानि पहुँचाता है। वायु में मेथिलीन क्लोराइड की थोड़ी सी मात्रा के सम्पर्क में आने के प्रभाव से श्रवण एवं दृश्य क्षमता में आंशिक क्षीणता आती है। मेथिलीन क्लोराइड की वायु में अधिक मात्रा के प्रभाव से चक्कर आना, मितली, हाथ-पैरों की अंगुलियों में सनसनी एवं जड़ता आदि लक्षण उत्पन्न हो जाते हैं। मनुष्यों में मेथिलीन क्लोराइड के त्वचा के सीधे संपर्क में आने पर तीव्र जलन तथा हल्का लालपन आ जाता है। आँखों से सीधा संपर्क कोर्निया जला सकता है।

### 10.8.2 ट्राइक्लोरोमेथेन (क्लोरोफार्म)

रासायनिक रूप में क्लोरोफार्म का उपयोग वसा, ऐल्केलॉइड, आयोडीन तथा अन्य पदार्थों के लिए विलायक के रूप में होता है। वर्तमान में क्लोरोफार्म का प्रमुख उपयोग फ्रेऑन प्रशीतक R-22 बनाने में होता है। पहले इसका उपयोग शल्य चिकित्सा में निश्चेतक के रूप में होता था; परंतु अब इसका स्थान ईथर जैसे कम विषैले एवं अधिक सुरक्षित निश्चेतकों ने ले लिया है। निश्चेतक के रूप में इसके उपयोग को देखते हुए यह अपेक्षित है कि क्लोरोफॉर्म को सूँघने से केंद्रीय तंत्रिका तंत्र अवनमित हो जाता है। वायु के प्रति दस लाख भाग में 900 भाग क्लोरोफॉर्म (900 भाग प्रति दस लाख) में बहुत कम समय तक सांस लेने से चक्कर, थकान एवं सिरदर्द हो सकता है, क्लोरोफॉर्म के दीर्घकालिक संपर्क (exposure) से यकृत का (जहाँ क्लोरोफार्म फ़ॉस्जीन में उपापचयित होती है) एवं वृक्क का क्षय हो सकता है तथा कुछ व्यक्तियों की त्वचा क्लोरोफार्म में डूबी रहने पर उसमें घाव हो जाते हैं। क्लोरोफॉर्म प्रकाश की उपस्थिति में वायु द्वारा धीरे-धीरे ऑक्सीकृत होकर अत्यधिक विषैली गैस, कार्बोनिल क्लोराइड बनाती है जिसे फ़ॉस्जीन भी कहते हैं। इसलिए भंडारण के लिए इसे पूर्णत: भरी हुई इसे रंगीन बोतलों में रखा जाता है ताकि उनमें वायु न रहे।

$$2CHCl_3 + O_2 \xrightarrow{\text{प्रकाश}} \underset{\text{फ़ॉस्जीन}}{2COCl_2} + 2HCl$$

### 10.8.3 ट्राइआयोडोमेथेन (आयडोफार्म)

इसका उपयोग प्रारंभ में पूतिरोधी (ऐंटिसेप्टिक) के रूप में किया जाता था परंतु आयडोफॉर्म का यह पूतिरोधी गुण आयडोफार्म के कारण स्वयं नहीं, बल्कि मुक्त हुई आयोडीन के कारण होता है। इसकी अरुचिकर गंध के कारण अब इसके स्थान पर आयोडीन युक्त अन्य दवाओं का उपयोग किया जाता है।

### 10.8.4 टेट्राक्लोरोमेथेन (कार्बन टेट्राक्लोराइड)

इसका अत्यधिक मात्रा में उत्पादन प्रशीतक बनाने तथा ऐरोसॉल कैन के लिए प्रणोदक के उत्पादन में उपयोग करने के लिए किया जाता है इसे क्लोरोफ्लुओरो कार्बन तथा अन्य रसायनों के उत्पादन में भी फ़ीडस्टॉक की तरह एवं औषध उत्पादन में तथा सामान्य विलायक की भाँति प्रयुक्त किया जाता है। 1960 के मध्य तक यह उद्योगों में ग्रीस को साफ़ करने वाले

© NCERT not to be republished

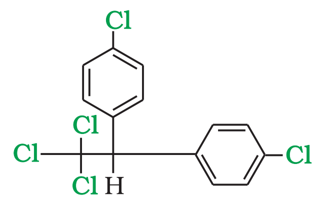
द्रव तथा घरों में दाग–धब्बे हटाने वाले द्रव एवं अग्नि शामक के रूप में बहुतायत से प्रयुक्त होता था। इस प्रकार के कुछ प्रमाण हैं कि कार्बन टेट्राक्लोराइड से उद्‌भासन (exposure) द्वारा मनुष्यों को यकृत का कैंसर हो जाता है। इसके कुछ प्रमुख प्रभाव हैं चक्कर आना, सिर का हल्कापन, मितली तथा उल्टी आना आदि, जिससे तंत्रिका कोशिकाओं में स्थायी क्षति हो सकती है। गंभीर स्थिति में यह प्रभाव शीघ्रता से मूर्च्छा, गहरी नींद, बेहोशी अथवा मृत्यु ला सकता है। $CCl_4$ के उद्‌भासन से हृदयगति अनियमित हो सकती है अथवा रुक जाती है। आँखों के संपर्क में आने पर इस रसायन से जलन उत्पन्न होती है। कार्बनटेट्राक्लोराइड वायु में निर्मुक्त होने पर ऊपरी वायुमंडल में पहुँच जाती है और ओज़ोन परत को विरल बना देती है। ओज़ोन परत के विरलीकरण से मनुष्यों का पराबैंगनी किरणों से उद्‌भासन बढ़ जाता है। जिससे त्वचा का कैंसर, आँखों की बीमारियाँ तथा विकार एवं प्रतिरक्षा प्रणाली में विदारण होना संभव है।

### 10.8.5 फ्रेऑन

मेथेन व एथेन के क्लोरोफ्लुओरो व्युत्पन्न संयुक्त रूप से फ्रेऑन कहलाते हैं। यह अत्यधिक स्थायी, निष्क्रिय तथा निरावेषी (नॉन–टॉक्सिक) असंक्षारक (नॉन–कोरोसिव) तथा आसानी से द्रवित हो सकने वाली गैसें हैं। फ्रेऑन 12 ($CF_2Cl_2$) उद्योगों मे सर्वाधिक प्रयुक्त होने वाले सामान्य फ्रेऑनों में से एक है। इसका उत्पादन स्वार्ट्स **अभिक्रिया** द्वारा टेट्राक्लोरोमेथेन से किया जाता है। यह ऐरोसॉल प्रणोदक, प्रशीतक तथा वायु शीतलन में उपयोग करने के लिए उत्पादित किए जाते हैं। 1974 तक विश्व में फ्रेऑन का वार्षिक उत्पादन 20 करोड़ पाउंड तक था। अधिकांश फ्रेऑन यहाँ तक कि प्रशीतन में काम आने वाले भी, वायुमंडल से होते हुए क्षोभमंडल में विसरित हो जाते हैं। क्षोभमंडल में फ्रेऑन, मूलक शृंखला अभिक्रिया प्रारंभ कर देते हैं तथा प्राकृतिक ओज़ोन संतुलन को अनियंत्रित कर देते हैं (एकक 14 कक्षा XI)।

### 10.8.6 *p-p′*-डाइ-क्लोरोडाइफेनिल-ट्राइक्लोरो एथेन (DDT)

प्रथम क्लोरीनीकृत, कार्बनिक कीटनाशी DDT मूलतः 1873 में बनाया गया था, लेकिन इसके कीटनाशी प्रभाव की खोज 1939 में स्विट्ज़रलैंड के गिगी औषधालय के पॉल मूलर ने की। इस खोज के लिए पॉल मूलर को 1948 में चिकित्सा एवं शरीर क्रिया विज्ञान के लिए नोबेल पुरस्कार प्राप्त हुआ। द्वितीय विश्व युद्ध के उपरांत इसका उपयोग विश्वस्तर पर तेजी के साथ बढ़ा, क्योंकि यह मुख्यतः मलेरिया फैलाने वाले मच्छरों तथा टाइफस वाहक जुओं को समाप्त करने में प्रभावकारी होती है। 1940 के अंत में DDT के अत्यधिक उपयोग के कारण उत्पन्न होने वाली समस्याएं उभरने लगीं। कीटों की अनेक प्रजातियों ने DDT के प्रति प्रतिरोधात्मकता विकसित कर ली तथा यह मछलियों के लिए अति विषैली सिद्ध हुई। DDT के अत्यधिक रासायनिक स्थायित्व तथा इसकी वसा में विलेयता ने समस्या को और जटिल बना दिया। DDT का शीघ्रता से उपापचयन नहीं होता अपितु यह वसीय ऊतकों में एकत्र तथा संग्रहित हो जाती है। यदि अंतर्ग्रहण लगातार स्थायी गति से होता रहे तो जंतुओं में DDT की मात्रा समय के साथ बढ़ती जाती है। संयुक्त राज्य में 1973 में DDT पर प्रतिबंध लगा दिया था परंतु विश्व में अनेक स्थानों पर इसका उपयोग आज भी हो रहा है।




DDT

© NCERT not to be republished

## सारांश

**ऐल्किल/ऐरिल हैलाइडों** को उनकी संरचना में उपस्थित एक, दो अथवा अधिक हैलोजन परमाणुओं के आधार पर क्रमशः मोनो, डाइ अथवा पॉलिहैलोजन (ट्राइ-, टेट्रा- आदि) यौगिकों में वर्गीकृत किया जा सकता है चूँकि हैलोजन परमाणु कार्बन परमाणु से अधिक विद्युतऋणात्मक होता है, अतः कार्बन-हैलोजन आबंध ध्रुवित हो जाता है। कार्बन पर आंशिक धनावेश तथा हैलोजन परमाणु पर आंशिक ऋणावेश आ जाता है।

ऐल्किल हैलाइडों को ऐल्केन के **मुक्त मूलक हैलोजनन** द्वारा; ऐल्कीनों पर हैलोजन अम्लों के योगज द्वारा; ऐल्कोहॉल के –OH समूह को फ़ास्फ़ोरस हैलाइड या थायोनिल क्लोराइड अथवा हैलोजन अम्लों के उपयोग से हैलोजन द्वारा प्रतिस्थापित करके बनाया जाता है। एरिल हैलाइडों को ऐरीनो की **इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन** अभिक्रिया द्वारा बनाया जाता है। फ्लुओराइडों एवं आयोडाइडों को बनाने की श्रेष्ठ विधि हैलोजन विनिमय विधि है।

प्रबल, द्विध्रुव-द्विध्रुव तथा वान्डरवाल्स आकर्षण बलों के कारण कार्बनहैलोजन यौगिकों के क्वथनांक संगत होइड्रोकार्बनों की तुलना में अधिक होते हैं। ये जल में अल्प विलेय परंतु कार्बनिक विलायकों में पूर्ण विलेय होते हैं।

ऐल्किल हैलाइडों के कार्बन-हैलोजन आबंध की ध्रुवता इनके **नाभिकरागी प्रतिस्थापन**, **विलोपन तथा धातुओं से अभिक्रिया** द्वारा **कार्बधात्विक यौगिकों** के निर्माण के लिए उत्तरदायी है। रासायनिक बलगतिकी गुणों के आधार पर नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं को $S_N1$ व $S_N2$ अभिक्रियाओं में वर्गीकृत किया गया है। $S_N1$ व $S_N2$ अभिक्रिया की क्रियाविधि को समझने के लिए **काइरलता** की महत्वपूर्ण भूमिका है। काइरल ऐल्किल हैलाइड की $S_N2$ अभिक्रिया को विन्यास में प्रतीपन के द्वारा तथा $S_N1$ अभिक्रिया को रेसिमीकरण के द्वारा अभिलक्षणित किया जा सकता है।

अधिकांश पॉलिहैलोजन यौगिक जैसे **डाइक्लोरोमेथेन, क्लोराफार्म, आयडोफार्म, कार्बनटेट्राक्लोराइड, फ्रेऑन तथा DDT के** अनेक औद्योगिक अनुप्रयोग हैं। तथापि इनमें से कई यौगिक शीघ्रता से अपघटित नहीं किए जा सकते यहाँ तक कि ये ओज़ोन परत का विरलीकरण करते हैं और **वायुमंडलीय संकट** सिद्ध हो रहे हैं।

## अभ्यास

**10.1** निम्नलिखित हैलाइडों के नाम आईयूपीएसी (IUPAC) पद्धति से लिखिए तथा उनका वर्गीकरण, ऐल्किल ऐलिलिक, बेन्ज़िलिक (प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक) वाइनिल अथवा ऐरिल हैलाइड के रूप में कीजिए–

(i) $(CH_3)_2CHCH(Cl)CH_3$ (ii) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH(C_2H_5)Cl$
(iii) $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2I$ (iv) $(CH_3)_3CCH_2CH(Br)\ C_6H_5$
(v) $CH_3CH(CH_3)CH(Br)CH_3$ (vi) $CH_3C(C_2H_5)_2CH_2Br$
(vii) $CH_3C(Cl)(C_2H_5)CH_2CH_3$ (viii) $CH_3CH{=}C(Cl)CH_2CH(CH_3)_2$
(ix) $CH_3CH{=}CHC(Br)(CH_3)_2$ (x) *p*-$ClC_6H_4CH_2CH(CH_3)_2$
(xi) *m*-$ClCH_2C_6H_4CH_2C(CH_3)_3$ (xii) *o*-Br-$C_6H_4CH(CH_3)CH_2CH_3$

**10.2** निम्नलिखित यौगिकों के IUPAC नाम दीजिए–

(i) $CH_3CH(Cl)CH(Br)CH_3$ (ii) $CHF_2CBrClF$
(iii) $ClCH_2C{\equiv}CCH_2Br$ (iv) $(CCl_3)_3CCl$
(v) $CH_3C(p\text{-}ClC_6H_4)_2CH(Br)CH_3$ (vi) $(CH_3)_3CCH{=}CClC_6H_4I\text{-}p$

**10.3** निम्नलिखित कार्बनिक हैलोजन यौगिकों की संरचना दीजिए–

(i) 2-क्लोरो-3-मेथिलपेन्टेन (ii) *p*-ब्रोमोक्लोरो बेन्जीन
(iii) 1-क्लोरो-4-एथिलसाइक्लोहेक्सेन (iv) 2-(2-क्लोरोफेनिल)-1-आयडोऑक्टेन
(v) 2–ब्रोमोब्यूटेन (vi) 4-*तृतीयक*-ब्यूटिल-3-आयडोहेप्टेन
(vii) 1-ब्रोमो-4-*द्वितीयक*-ब्यूटिल-2-मेथिल बेन्जीन (viii) 1,4- डाइब्रोमोब्यूट-2-ईन

**10.4** निम्नलिखित में से किसका द्विध्रुव आघूर्ण सर्वाधिक होगा?

(i) $CH_2Cl_2$ (ii) $CHCl_3$ (iii) $CCl_4$

© NCERT not to be republished

**10.5** एक हाइड्रोकार्बन $C_5H_{10}$ अंधेरे में क्लोरीन के साथ अभिक्रिया नहीं करता परन्तु सूर्य के तीव्र प्रकाश में केवल एक मोनोक्लोरो यौगिक $C_5H_9Cl$ देता है। हाइड्रोकार्बन की संरचना क्या है?

**10.6** $C_4H_9Br$ सूत्र वाले यौगिक के सभी समावयवी लिखिए।

**10.7** निम्नलिखित से 1-आयडोब्यूटेन प्राप्त करने की समीकरण दीजिए।

(i) 1-ब्यूटेनॉल (ii) 1-क्लोरोब्यूटेन (iii) ब्यूट-1-इन

**10.8** उभदंती नाभिकरागी क्या होते हैं? एक उदाहरण की सहायता से समझाइए।

**10.9** निम्नलिखित प्रत्येक युगलों में से कौन सा यौगिक $OH^-$ के साथ $S_N2$अभिक्रिया में अधिक तीव्रता से अभिक्रिया करेगा?

(i) $CH_3Br$ अथवा $CH_3I$ (ii) $(CH_3)_3CCl$ अथवा $CH_3Cl$

**10.10** निम्नलिखित हैलाइडों के एथेनॉल में सोडियम हाइड्रॉसाइड द्वारा विहाइड्रोहैलोजनन के फलस्वरुप बनने वाली सभी ऐल्कीनो की संरचना लिखिए। इसमें से मुख्य ऐल्कीन कौन सी होगी?

(i) 1-ब्रोमो-1-मेथिलसाइक्लोहेक्सेन

(ii) 2-क्लोरो-2-मेथिलब्यूटेन

(iii) 2,2,3-ट्राइमेथिल-3-ब्रोमोपेन्टेन

**10.11** निम्नलिखित परिवर्तन आप कैसे करेंगे?

(i) एथेनॉल से ब्यूट-1-आइन (ii) एथीन से ब्रोमोएथेन (iii) प्रोपीन से 1-नाइट्रोप्रोपीन

(iv) टॉलूईन से बेन्जिल ऐल्कोहॉल (v) प्रोपीन से प्रोपाइन (vi) एथेनॉल से एथिल फ्लुओरोइड

(vii) ब्रोमोमेथेन से प्रोपेनोन (viii) ब्यूट-1-ईन से ब्यूट-2-ईन

(ix) 1-क्लोरोब्यूटेन से n-ऑक्टेन (x) बेन्जीन से बाइफ़ेनिल

**10.12** समझाइए क्यों—

(i) क्लोरोबेन्जीन का द्विध्रुव आघूर्ण साइक्लोहेक्सिल क्लोराइड की तुलना में कम होता है?

(ii) ऐल्किल हैलाइड ध्रुवीय होते हुए भी जल में अमिश्रणीय हैं?

(iii) ग्रीन्यार अभिकर्मक का विरचन निर्जलीय अवस्थाओं में करना चाहिए?

**10.13** फ्रेओन-12, DDT, कार्बनटेट्राक्लोराइड तथा आयडोफार्म के उपयोग दीजिए।

**10.14** निम्नलिखित प्रत्येक अभिक्रिया में बनने वाले मुख्य कार्बनिक उत्पाद की संरचना लिखिए–

(i) $CH_3CH_2CH_2Cl + NaI \xrightarrow[\text{ऊष्मा}]{\text{ऐसीटोन}}$

(ii) $(CH_3)_3CBr + KOH \xrightarrow[\text{ऊष्मा}]{\text{ऐथेनॉल}}$

(iii) $CH_3CH(Br)CH_2CH_3 + NaOH \xrightarrow{\text{जल}}$

(iv) $CH_3CH_2Br + KCN \xrightarrow{\text{जलीय एथेनॉल}}$

(v) $C_6H_5ONa + C_2H_5Cl \longrightarrow$

(vi) $CH_3CH_2CH_2OH + SOCl_2 \longrightarrow$

(vii) $CH_3CH_2CH = CH_2 + HBr \xrightarrow{\text{परॉक्साइड}}$

(viii) $CH_3CH = C(CH_3)_2 + HBr \longrightarrow$

**10.15** निम्नलिखित अभिक्रिया की क्रियाविधि लिखिए–

$$n\text{-BuBr} + KCN \xrightarrow{EtOH\text{-}H_2O} n\text{BuCN}$$



© NCERT not to be republished

**10.16** $S_N2$ प्रतिस्थापन के प्रति अभिक्रियाशीलता के आधार पर इन यौगिकों के समूहों को क्रमबद्ध कीजिए।

(i) 2-ब्रोमो-2-मेथिलब्यूटेन, 1- ब्रोमोपेन्टेन, 2- ब्रोमोपेन्टेन

(ii) 1-ब्रोमो-3-मेथिलब्यूटेन, 2-ब्रोमो-2-मेथिलब्यूटेन, 2-ब्रोमो-3-मेथिलब्यूटेन

(iii) 1-ब्रोमोब्यूटेन, 1-ब्रोमो-2,2-डाइमेथिलप्रोपेन, 1-ब्रोमो-2-मेथिलब्यूटेन, 1-ब्रोमो-3-मेथिलब्यूटेन

**10.17** $C_6H_5CH_2Cl$ तथा $C_6H_5CHClC_6H_5$ में से कौन सा यौगिक जलीय KOH से शीघ्रता से जलअपघटित होगा?

**10.18** o-तथा-*m*- समावयवियों की तुलना में *p*-डाक्लोरोबेन्जीन का गलनांक उच्च होता है, विवेचना कीजिए।

**10.19** निम्नलिखित परिवर्तन कैसे संपन्न किए जा सकते हैं?

(1) प्रोपीन से प्रोपेन-1-ऑल

(2) एथेनॉल से ब्यूट-1-आइन

(3) 1-ब्रोमोप्रोपेन से 2-ब्रोमोप्रोपेन

(4) टॉलूईन से बेन्ज़िल ऐल्कोहॉल

(5) बेन्जीन से 4-ब्रोमोनाइट्रोबेन्जीन

(6) बेन्ज़िल ऐल्कोहॉल से 2-फेनिल एथेनॉइक अम्ल

(7) एथेनॉल से प्रोपेन नाइट्राइल

(8) ऐनिलीन से क्लोरोबेन्जीन

(9) 2-क्लोरोब्यूटेन से 3,4-डाइमेथिलहेक्सेन

(10) 2-मेथिल-1-प्रोपीन से 2-क्लोरो-2-मेथिलप्रोपेन

(11) एथिल क्लोराइड से प्रोपेनॉइक अम्ल

(12) ब्यूट-1-ईन से *n*-ब्यूटिल आयोडाइड

(13) 2-क्लोरोप्रोपेन से 1- प्रोपेनॉल

(14) आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल से आयडोफार्म

(15) क्लोरोबेन्जीन से *p*-नाइट्रोफ़ीनॉल

(16) 2-ब्रोमोप्रोपेन से 1-ब्रोमोप्रोपेन

(17) क्लोरोएथेन से ब्यूटेन

(18) बेन्जीन से डाइफ़ेनिल

(19) *तृतीयक*-ब्यूटिल ब्रोमाइड से *आइसो*-ब्यूटिल ब्रोमाइड

(20) ऐनिलीन से फ़ेनिलआइसोसायनाइड

**10.20** ऐल्किल क्लोराइड की जलीय KOH से अभिक्रिया द्वारा ऐल्कोहॉल बनती है लेकिन ऐल्कोहॉलिक KOH की उपस्थिति में ऐल्कीन मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होती है। समझाइए।

**10.21** प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड $C_4H_9Br$ (क), ऐल्कोहॉलिक KOH में अभिक्रिया द्वारा यौगिक (ख) देता है। यौगिक 'ख' HBr के साथ अभिक्रिया से यौगिक 'ग' देता है जो कि यौगिक 'क' का समावयवी है। जब यौगिक 'क' की अभिक्रिया सोडियम धातु से होती है तो यौगिक 'घ' $C_8H_{18}$ बनता है, जो कि ब्यूटिल ब्रोमाइड की सोडियम से अभिक्रिया द्वारा बने उत्पाद से भिन्न है। यौगिक 'क' का संरचना सूत्र दीजिए तथा सभी अभिक्रियाओं की समीकरण दीजिए।

**10.22** तब क्या होता है जब–

(i) *n*-ब्यूटिल क्लोराइड को ऐल्कोहॉलिक KOH के साथ अभिकृत किया जाता है?

(ii) शुष्क ईथर की उपस्थिति में ब्रोमोबेन्जीन की अभिक्रिया मैग्नीशियम से होती है?

(iii) क्लोरोबेन्जीन का जलअपघटन किया जाता है?

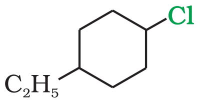
(iv) एथिल क्लोराइड की अभिक्रिया जलीय KOH से होती है?

(v) शुष्क ईथर की उपस्थिति में मेथिल ब्रोमाइड की अभिक्रिया सोडियम से होती है?

(vi) मेथिल क्लोराइड की अभिक्रिया KCN से होती है?

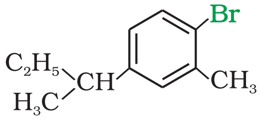
© NCERT not to be republished

## कुछ पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर

**10.1** (i) $CH_3CH_2CH(CH_3)CHClCH_3$ (ii) 


(iii) $CH_3CH_2CH_2\,CH\,CH(I)CH_2CH_3$ (CH पर $H_3C-C-CH_3$ समूह, जिस पर नीचे $CH_3$)

(iv) $BrCH_2CH = CHCH_2Br$

(v) 

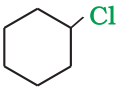

**10.2** (i) ऐल्कोहॉल के ऐल्किल आयोडाइड में परिवर्तन के लिए KI के साथ $H_2SO_4$ का प्रयोग नहीं किया जा सकता; क्योंकि यह KI को संगत HI अम्ल में परिवर्तित कर देता है, तत्पश्चात् इसे $I_2$ में आक्सीकृत कर देता है।

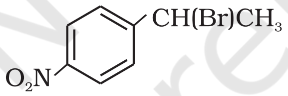
**10.3** $ClCH_2CH_2CH_2Cl$ (II) $ClCH_2CHClCH_3$ (iii) $Cl_2CHCH_2CH_3$ (iv) $CH_3CCl_2CH_3$

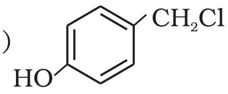
**10.4** (i) $H_3C-C(CH_3)_2-CH_3$ — चूँकि सभी हाइड्रोजन परमाणु समतुल्य हैं, अतः किसी भी हाइड्रोजन परमाणु के प्रतिस्थापन पर समान उत्पाद बनेगा।

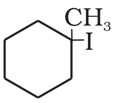
(ii) $C^aH_3C^bH_2C^cH_2C^bH_2C^aH_3$ — समतुल्य हाइड्रोजनों को a,b,c से निर्देशित किया गया है। समतुल्य हाइड्रोजनों के प्रतिस्थापन पर समान उत्पाद बनेंगें।

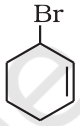
(iii) $C^aH_3C^bH(C^aH_3)C^cH_2C^dH_3$ — इसी प्रकार समतुल्य हाइड्रोजनों को a, b, c तथा d से निर्देशित किया गया है अतः चार समावयवी उत्पाद संभव हैं।

**10.5** (i) 


(ii) 


(iii) 


(iv) 


(v) $CH_3CH_2I$ (vi) 


**10.6** (i) क्लोरोमेथेन < ब्रोमोमेथेन < डाइब्रोमोमेथेन < ब्रोमोफार्म
अणुभार बढ़ने पर क्वथनांक बढ़ता जाता है।

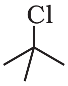
(ii) आइसोप्रोपिल क्लोराइड < 1-क्लोरोप्रोपेन < 1-क्लोरोब्यूटेन
शाखित होने के कारण आइसोप्रोपिल क्लोराइड का गलनांक 1-क्लोरोप्रोपेन से कम होगा।

**10.7** (i) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$ — प्राथमिक हैलाइड होने के कारण कोई त्रिविम बाधा नहीं होगी।

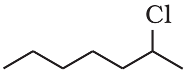
(ii) $CH_3CH_2CH(Br)CH_3$ — द्वितीयक हैलाइड, तृतीयक हैलाइड की तुलना में अधिक तीव्रता से अभिक्रिया करता है।

(iii) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2Br$ — मेथिल समूह हैलाइड समूह के निकट होने के कारण त्रिविम बाधा अधिक होगी तथा अभिक्रिया का वेग कम होगा।

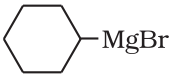
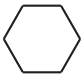
© NCERT not to be republished

**10.8** (i) 

तृतीयक कार्बोकैटायन का स्थायित्व अधिक होने के कारण तृतीयक हैलाइड की अभिक्रियाशीलता द्वितीयक हैलाइड से अधिक होगी।

(ii) 

प्राथमिक कार्बोकैटायन की तुलना में द्वितीयक कार्बोकैटायन का स्थायित्व अधिक होने के कारण।

**10.9** A =  B = 

C = RMgBr R = $CH_3CHCH_3$

$R^1 = H_3C-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}$ $D = H_3C-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-MgX$ $E = H_3C-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-H$



© NCERT not to be republished

12088CH11

# एकक 11

# ऐल्कोहॉल, फ़ीनॉल एवं ईथर

## उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप –

- ऐल्कोहॉलों, फ़ीनॉलों तथा ईथरों के नामकरण IUPAC नामपद्धति के अनुसार कर पाएंगे।
- ऐल्कीनों, ऐल्डिहाइडों, कीटोनों तथा कार्बोक्सिलिक अम्लों से ऐल्कोहॉलों को बनाने की अभिक्रियाओं की विवेचना कर सकेंगे।
- हैलोऐरीनों, बेन्ज़ीन सल्फ़ोनिक अम्ल, डाइऐज़ोनियम लवणों तथा क्यूमीन से फ़ीनॉलों को बनाने की अभिक्रियाओं की व्याख्या कर सकेंगे।
- ऐल्कोहॉलों, ऐल्किल हैलाइडों तथा सोडियम ऐल्कॉक्साइडों / ऐरिल ऑक्साइडों से ईथरों के विरचन की अभिक्रियाओं की व्याख्या कर सकेंगे।
- ऐल्कोहॉलों, फ़ीनॉलों और ईथरों के भौतिक गुणधर्मों एवं उनकी संरचनाओं को सहसंबंधित कर सकेंगे।
- प्रकार्यात्मक समूहों के आधार पर तीनों वर्गों के यौगिकों की रासायनिक अभिक्रियाओं की व्याख्या कर सकेंगे।

*ऐल्कोहॉल, फ़ीनॉल और ईथर क्रमशः अपमार्जक, पूतिरोधी एवं सुगंधि बनाने के मूल यौगिक हैं।*

आपने पढ़ा है कि किसी हाइड्रोकार्बन के एक या उससे अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं के दूसरे परमाणु या परमाणुओं के समूहों द्वारा प्रतिस्थापन से पूर्णतः नए यौगिकों का निर्माण होता है, जिनके गुणधर्म और अनुप्रयोग बिलकुल भिन्न होते हैं। जब ऐलिफ़ैटिक और ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन का कोई हाइड्रोजन परमाणु हाइड्रॉक्सिल समूह द्वारा प्रतिस्थापित होता है तो क्रमशः **ऐल्कोहॉल** तथा **फ़ीनॉल** बनते हैं। इन वर्गों के यौगिकों के, उद्योगों और हमारे दैनिक जीवन में अनेक अनुप्रयोग हैं। उदाहरणार्थ, क्या आपने कभी ध्यान दिया है कि लकड़ी के फ़र्नीचर की पॉलिश में प्रयुक्त होने वाली सामान्य स्प्रिट मुख्य रूप से हाइड्रॉक्सिल समूह युक्त यौगिक एथेनॉल है। खाद्य शर्करा, वस्त्रों में प्रयुक्त कपास, लिखने के लिए कागज़, सभी –OH समूह युक्त यौगिकों से निर्मित हैं। आप ज़रा, कागज़ के बिना जीवन के बारे में कल्पना करें; जब कोई पुस्तक, पुस्तिका, समाचार पत्र, मुद्रा-नोट, चैक, प्रमाणपत्र नहीं होंगे। सुन्दर चित्रों तथा रुचिकर कहानियों वाली पत्रिकाएं हमारे जीवन से विलुप्त हो जाएंगीं। यह वास्तव में एक भिन्न संसार होगा।

ऐल्कोहॉल में एक अथवा अधिक हाइड्रॉक्सिल (–OH) समूह, ऐलिफ़ैटिक तंत्र (R–OH) के कार्बन परमाणु (परमाणुओं) से सीधे जुड़े होते हैं जबकि फ़ीनॉल में हाइड्रॉक्सिल (–OH) समूह ऐरोमैटिक तंत्र (Ar–OH) के कार्बन परमाणु (परमाणुओं) से सीधे जुड़े होते हैं।

ऐल्कॉक्सी अथवा ऐरिलॉक्सी (R–O/ArO) समूह द्वारा हाइड्रोजन के प्रतिस्थापन से यौगिकों का एक दूसरा वर्ग प्राप्त होता है; जिन्हें ईथर कहते हैं। उदाहरणार्थ, $CH_3OCH_3$ (डाइमेथिल ईथर)। आप यह भी कल्पना कर

© NCERT not to be republished

सकते हैं कि ईथर वह यौगिक हैं जो किसी ऐल्कोहॉल अथवा फ़ीनॉल के हाइड्रॉक्सिल समूह की हाइड्रोजन के, किसी एल्किल या एरिल समूह द्वारा विस्थापन से बनती हैं।

इस एकक में, हम तीन वर्गों के यौगिकों के बारे में पढ़ेंगे; यह हैं– ऐल्कोहॉल, फ़ीनॉल एवं ईथर।

## 11.1 वर्गीकरण

यौगिकों के वर्गीकरण से उनका अध्ययन क्रमबद्ध एवं सरल हो जाता है। इसलिए आइए, हम पहले यह सीखें कि ऐल्कोहॉलों, फ़ीनॉलों एवं ईथरों को किस प्रकार वर्गीकृत किया जाता है?

### 11.1.1 एल्कोहॉल मोनो, डाइ, ट्राइ एवं पॉलीहाइड्रिक एल्कोहॉल

ऐल्कोहॉलों और फ़ीनॉलों को उनके यौगिकों में उपस्थित एक (मोनो–), दो (डाइ–), तीन (ट्राइ–) अथवा अधिक हाइड्रॉक्सिल (–OH) समूहों की संख्या के अनुसार क्रमशः मोनो, डाइ, ट्राइ अथवा पॉलीहाइड्रिक यौगिकों में वर्गीकृत किया जाता है, जैसा कि निम्नलिखित संरचनाओं में दिखाया गया है–

| मोनोहाइड्रिक | डाइहाइड्रिक | ट्राइहाइड्रिक |
|---|---|---|
| $C_2H_5OH$ | $CH_2OH$–$CH_2OH$ | $CH_2OH$–$CHOH$–$CH_2OH$ |

मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉलों को हाइड्रॉक्सिल समूह से जुड़े कार्बन परमाणु की संकरण अवस्था के अनुसार पुनः वर्गीकृत किया जा सकता है।

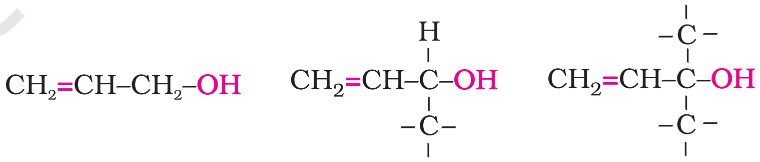
**(i) यौगिक जिनमें ($C_{sp^3}$– OH) आबंध उपस्थित हो**

ऐल्कोहॉलों के इस वर्ग में हाइड्रॉक्सिल (–OH) समूह ऐल्किल समूह के $sp^3$ संकरित कार्बन परमाणु से जुड़ा होता है। इन्हें पुनः निम्नलिखित प्रकार से वर्गीकृत किया जा सकता है–

***प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्कोहॉल***— इन तीन प्रकार के ऐल्कोहॉलों में हाइड्रॉक्सिल (–OH) समूह क्रमशः प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक कार्बन परमाणु से जुड़ा होता है, जैसा कि नीचे दर्शाया गया है–

प्राथमिक (1°) द्वितीयक (2°) तृतीयक (3°)

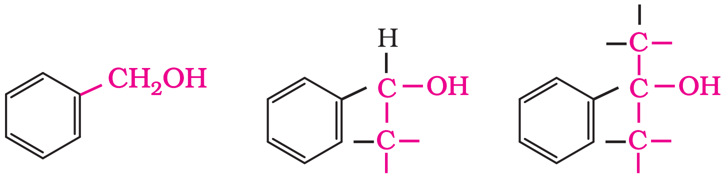
***ऐलिलिक ऐल्कोहॉल***— इस प्रकार के ऐल्कोहॉल में –OH समूह, कार्बन–कार्बन द्विक्आबंध से अगले $sp^3$ संकरित कार्बन परमाणु पर अर्थात् ऐलिलिक कार्बन परमाणु से जुड़ा होता है। उदाहरणार्थ–




प्राथमिक द्वितीयक तृतीयक

***बेन्ज़िलिक ऐल्कोहॉल***– इस प्रकार के ऐल्कोहॉल में –OH समूह ऐरोमैटिक वलय से अगले $sp^3$ संकरित कार्बन परमाणु पर जुड़ा होता है। उदाहरणार्थ–

© NCERT not to be republished



प्राथमिक　　　　द्वितीयक　　　　तृतीयक

ऐलिलिक एवं बेंज़िलिक ऐल्कोहॉल भी प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक हो सकती हैं।

**(ii) यौगिक जिनमें ($C_{sp^2}$ – OH) आबंध उपस्थित हो**

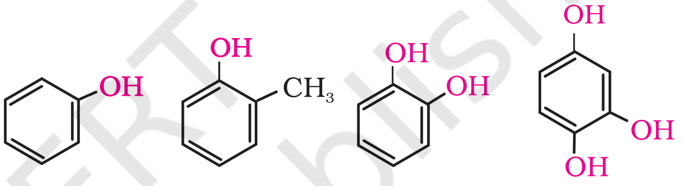
इन ऐल्कोहॉलों में –OH समूह कार्बन-कार्बन द्विक्आबंध जैसे वाइनिलिक कार्बन या ऐरिल कार्बन से जुड़ा होता है इन्हें वाइनिलिक ऐल्कोहॉल भी कहते हैं।

वाइनिलिक ऐल्कोहॉल– $CH_2 = CH - OH$

### 11.1.2 फ़ीनॉल मोनो, डाइ एवं ट्राई हाइड्रिक फ़ीनॉल

फ़ीनोलों को भी हाइड्रॉक्सिल समूह की संख्या के अनुसार मोनो, डाई एवं ट्राई हाइड्रिक फ़ीनोलों में वर्गीकृत किया जाता है।

फ़ीनॉल–



मोनोहाइड्रिक　　मोनोहाइड्रिक　　डाइहाइड्रिक　　ट्राइहाइड्रिक

### 11.1.3 ईथर

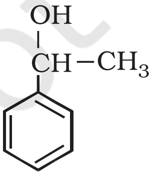
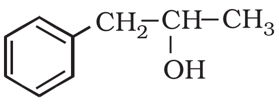
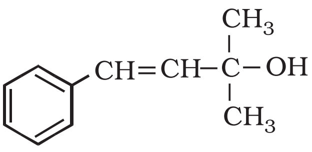
ईथरों में यदि ऑक्सीजन परमाणु से जुड़े दोनों ऐल्किल अथवा ऐरिल समूह एक समान हों तो उन्हें **सरल** अथवा **सममित** ईथर और यदि ये दोनों समूह भिन्न-भिन्न हों तो इन्हें **मिश्रित** अथवा **असममित** ईथर में वर्गीकृत करते हैं।

$C_2H_5OC_2H_5$ एक सममित ईथर है जबकि $C_2H_5OCH_3$ तथा $C_2H_5OC_6H_5$ असममित ईथर हैं।

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**11.1** निम्नलिखित को प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्कोहॉल में वर्गीकृत कीजिए–

(i) $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2OH$　(ii) $H_2C=CH-CH_2OH$　(iii) $CH_3-CH_2-CH_2-OH$

(iv) 　(v) 　(vi) 

**11.2** उपरोक्त उदाहरणों में से ऐलिलिक ऐल्कोहॉलों को पहचानिए।

© NCERT not to be republished

## 11.2 नामपद्धति

### (क) ऐल्कोहॉल

ऐल्कोहॉल के सामान्य नाम को व्युत्पन्न करने के लिए, हाइड्रॉक्सिल समूह से जुड़े ऐल्किल समूह के सामान्य नाम के साथ ऐल्कोहॉल शब्द जोड़ा जाता है। उदाहरणार्थ, $CH_3OH$ मेथिल ऐल्कोहॉल है। आईयूपीएसी (IUPAC) पद्धति (एकक 12 कक्षा XI) के अनुसार ऐल्कोहॉल का नाम व्युत्पन्न करने के लिए उस ऐल्केन के अंग्रेज़ी में लिखे नाम के अंतिम 'e' को अनुलग्न ऑल (ol) से प्रतिस्थापित किया जाता है, जिससे उस ऐल्कोहॉल की व्युत्पत्ति हुई है। प्रतिस्थापियों की स्थिति अंकों द्वारा इंगित की जाती है। इसके लिए सबसे लंबी कार्बन शृंखला (जनक शृंखला) का क्रमांकन उस सिरे से करते हैं जो हाइड्रॉक्सिल समूह के समीप हो। –OH समूह तथा अन्य प्रतिस्थापियों की स्थितियाँ उन कार्बन परमाणुओं के क्रमांक को प्रयुक्त कर दर्शाई जाती हैं जिससे वे जुड़े हों।

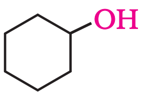
पॉलिहाइड्रिक ऐल्कोहॉलों का नामकरण करने के लिए ऐल्केन के अंग्रेज़ी के नाम का अंतिम e उसी प्रकार रखकर अंत में 'ऑल' जोड़ दिया जाता है। –OH समूहों की संख्या को 'ऑल' से पहले गुणात्मक पूर्वलग्न, डाइ, ट्राइ आदि लगाकर इंगित किया जाता है। –OH समूह की स्थिति को उपयुक्त स्थितिसूचक द्वारा इंगित करते हैं। उदाहरणार्थ– $HO–CH_2–CH_2–OH$ का नाम एथेन–1, 2–डाइऑल है। सारणी 11.1 में कुछ ऐल्कोहॉलों के सामान्य एवं आइयूपीएसी नाम दिए गए हैं।

**सारणी 11.1– कुछ ऐल्कोहॉलों के सामान्य तथा आईयूपीएसी नाम**

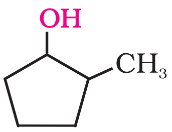
| यौगिक | सामान्य नाम | आईयूपीएसी (IUPAC) नाम |
|---|---|---|
| $CH_3–OH$ | मेथिल ऐल्कोहॉल | मेथेनॉल |
| $CH_3–CH_2–CH_2–OH$ | n- प्रोपिल ऐल्कोहॉल | प्रोपेन -1- ऑल |
| $CH_3-CH-CH_3$<br>$\quad\;\; \vert$<br>$\quad\;\; OH$ | आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल | प्रोपेन -2- ऑल |
| $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–OH$ | n- ब्यूटिल ऐल्कोहॉल | ब्यूटेन -1- ऑल |
| $CH_3-CH-CH_2-CH_3$<br>$\quad\;\; \vert$<br>$\quad\;\; OH$ | द्वितीयक-ब्यूटिल ऐल्कोहॉल | ब्यूटेन -2- ऑल |
| $CH_3-CH-CH_2-OH$<br>$\quad\;\; \vert$<br>$\quad\;\; CH_3$ | आइसोब्यूटिल ऐल्कोहॉल | 2- मेथिलप्रोपेन-1-ऑल |
| $\quad\;\; CH_3$<br>$\quad\;\; \vert$<br>$CH_3-CH-OH$<br>$\quad\;\; \vert$<br>$\quad\;\; CH_3$ | तृतीयक-ब्यूटिल ऐल्कोहॉल | 2- मेथिलप्रोपेन-2-ऑल |
| $H_2C-OH$<br>$\;\vert \quad\; \vert$<br>$H_2C \quad OH$ | इथलीन ग्लाईकाल | एथेन-1, 2,-डाइऑल |
| $CH_2-CH-CH_2$<br>$\vert \quad\;\; \vert \quad\;\; \vert$<br>$OH \;\; OH \;\; OH$ | ग्लिसरॉल | प्रोपेन -1, 2, 3,-ट्राइऑल |

© NCERT not to be republished

चक्रीय ऐल्कोहॉलों का नामकरण पूर्वलग्न साइक्लो लगाकर तथा –OH समूह को C–1 पर मानकर किया जाता है।



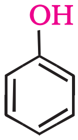

साइक्लोहेक्सेनॉल

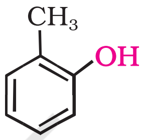


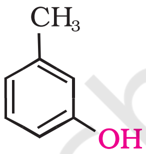

2-मेथिलसाइक्लोपेन्टेनॉल

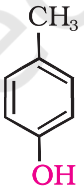
## (ख) फ़ीनॉल

बेन्जीन का सबसे सरलतम हाइड्रॉक्सिल व्युत्पन्न फ़ीनॉल है। यह इसका सामान्य नाम तथा आईयूपीएसी द्वारा अनुमत नाम भी है। चूँकि फ़ीनॉल की संरचना में बेन्जीन वलय होती है अत: इसके प्रतिस्थापित यौगिकों में *ऑर्थो* (1,2 द्विप्रतिस्थापित), *मेटा* (1,3 द्विप्रतिस्थापित) तथा *पैरा* (1,4 द्विप्रतिस्थापित) भी प्राय: सामान्य नाम में प्रयुक्त होते हैं।



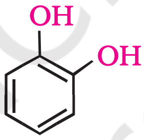



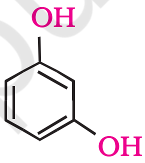



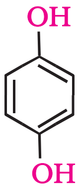




| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **सामान्य नाम** | फ़ीनॉल | *o*-क्रीसॉल | *m*-क्रीसॉल | *p*-क्रीसॉल |
| **आईयूपीएसी नाम** | फ़ीनॉल | 2-मेथिल फ़ीनॉल | 3-मेथिल फ़ीनॉल | 4-मेथिल फ़ीनॉल |

बेन्जीन के डाइहाइड्रॉक्सी व्युत्पन्नों को बेन्जीन 1,2-,1,3-, या 1,4-, डाइऑल कहते हैं।




| | | | |
|---|---|---|---|
| **सामान्य नाम** | कैटेकोल | रिसॉर्सिनॉल | हाइड्रोक्विनोन अथवा क्विनॉल |
| **आईयूपीएसी नाम** | बेन्जीन 1, 2- डाइऑल | बेन्जीन 1, 3- डाइऑल | बेन्जीन 1, 4- डाइऑल |

## (ग) ईथर

ईथरों के साधारण नाम की व्युत्पत्ति के लिए ऐल्किल अथवा ऐरिल समूहों के नामों को अंग्रेज़ी वर्णमाला के वर्णात्मक (alphabatical) क्रम में अलग-अलग लिखकर अंत में 'ईथर' शब्द लिखा जाता है।

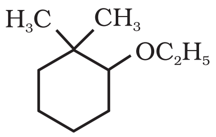
उदाहरण के लिए $CH_3OC_2H_5$ एथिल मेथिल ईथर है। यदि दोनों ऐल्किल समूह समान हों तो ऐल्किल समूह से पूर्वलग्न 'डाइ' लगाते हैं। उदाहरणार्थ–

$CH_3$-$CH_2$-O-$CH_2$-$CH_3$ डाइएथिल ईथर

आईयूपीएसी नामपद्धति में, ईथरों को हाइड्रोकार्बनों का व्युत्पन्न माना जाता है जिनके हाइड्रोजन परमाणु –OR समूह अथवा –OAr समूह द्वारा प्रतिस्थापित होते हैं, जहाँ R व Ar क्रमश: ऐल्किल व ऐरिल समूह हैं। इनमें बड़े ऐल्किल (R) समूह को मूल हाइड्रोकार्बन चुना जाता है। कुछ ईथरों के नाम उदाहरण के रूप में सारणी 11.2 में दिए गए हैं।

© NCERT not to be republished

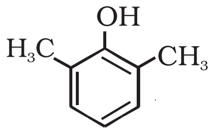
**सारणी 11.2– कुछ ईथरों के साधारण तथा आईयूपीएसी नाम**

| यौगिक | साधारण नाम | आईयूपीएसी नाम |
|---|---|---|
| $CH_3OCH_3$ | डाइमेथिल ईथर | मेथॉक्सीमेथेन |
| $C_2H_5OC_2H_5$ | डाइएथिल ईथर | एथॉक्सीएथेन |
| $CH_3OCH_2CH_2CH_3$ | मेथिल n-प्रोपिल ईथर | 1-मेथॉक्सीप्रोपेन |
| $C_6H_5OCH_3$ | मेथिल फ़ेनिल ईथर (ऐनिसोल) | मेथॉक्सीबेन्ज़ीन (ऐनिसोल) |
| $C_6H_5OCH_2CH_3$ | एथिल फ़ेनिल ईथर (फ़ेनीटॉल) | एथॉक्सीबेन्ज़ीन |
| $C_6H_5O(CH_2)_6-CH_3$ | हेप्टिल फ़ेनिल ईथर | 1-फ़ीनॉक्सी हेप्टेन |
| $CH_3O-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3$ | मेथिल आइसोप्रोपिल ईथर | 2-मेथॉक्सीप्रोपेन |
| $C_6H_5-O-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3$ | फ़ेनिल आइसोपेन्टिल ईथर | 3-मेथिल ब्यूटॉक्सीबेन्ज़ीन |
| $CH_3$-O-$CH_2$-$CH_2$-$OCH_3$ | – | 1, 2-डाइमेथॉक्सीएथेन |
|   | – | 2 - एथॉक्सी-1,1-डाइमेथिल साइक्लोहेक्सेन |

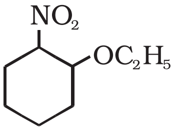
© NCERT not to be republished

**उदाहरण 11.1** निम्नलिखित यौगिकों के आईयूपीएसी नाम लिखिए—

(i) $CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2OH$

(iii) 


(ii) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-O-CH_2CH_3$

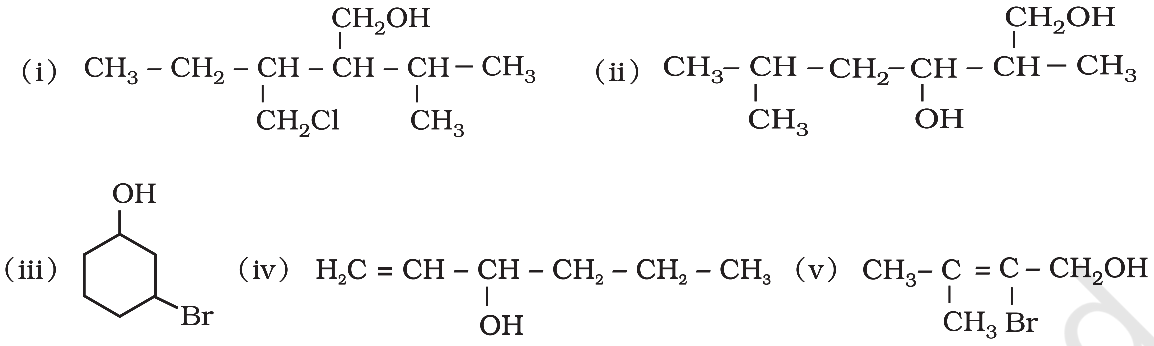
(iv) 


**हल** (i) 4-क्लोरो-2, 3-डाइमेथिलपेन्टेन-1-ऑल (iii) 2, 6-डाइमेथिलफ़ीनॉल

(ii) 2-एथॉक्सीप्रोपेन (iv) 1-एथॉक्सी-2-नाइट्रोसाइक्लोहेक्सेन

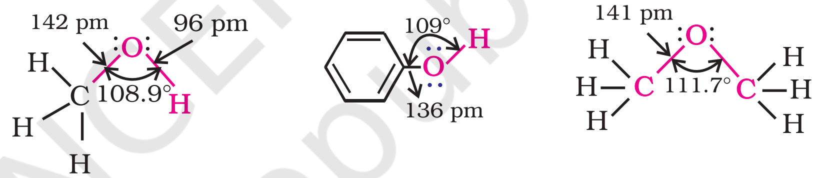
## पाठ्यनिहित प्रश्न

**11.3** निम्नलिखित यौगिकों के आईयूपीएसी (IUPAC) नामपद्धति से नाम दीजिए–

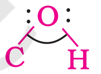



## 11.3 प्रकार्यात्मक समूहों की संरचनाएँ

ऐल्कोहॉलों में –OH समूह की ऑक्सीजन कार्बन के साथ एक सिग्मा ($\sigma$) आबंध द्वारा जुड़ी होती है। जो कार्बन के $sp^3$ संकरित कक्षक और ऑक्सीजन के $sp^3$ संकरित कक्षक के अतिव्यापन द्वारा बनता है। चित्र 11.1 मेथेनॉल, फ़ीनॉल तथा मेथॉक्सीमेथेन के संरचनात्मक पहलुओं को प्रदर्शित करता है।




*चित्र 11.1– मेथेनॉल, फ़ीनॉल तथा मेथॉक्सीमेथेन की संरचनाएँ*

ऐल्कोहॉलों में  आबंध कोण चतुष्फलकीय कोण ($109^\circ 28'$) से थोड़ा सा कम होता है। ऐसा ऑक्सीजन के असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगलों के मध्य प्रतिकर्षण के कारण होता है। फ़ीनॉलों में, –OH समूह ऐरोमैटिक वलय के $sp^2$ संकरित कार्बन के साथ जुड़ा होता है। फ़ीनॉलों के कार्बन–ऑक्सीजन आबंध की लंबाई (136 pm) मेथेनॉल में उपस्थित इस आबंध की लंबाई से थोड़ी कम होती है। इसका कारण है– (i) ऑक्सीजन के असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल का ऐरोमैटिक वलय के साथ संयुग्मन होना; जिससे यह आबंध आंशिक द्विक्आबंध गुण प्राप्त करता है (खंड 11.4.4) एवं (ii) उस कार्बन की $sp^2$ संकरित अवस्था, जिससे ऑक्सीजन जुड़ी है।

ईथरों में ऑक्सीजन पर उपस्थित चार इलेक्ट्रॉन युगल यानी कि दो आबंधी इलेक्ट्रॉन युगल और दो अनाबंधित इलेक्ट्रॉन युगल, लगभग चतुष्फलकीय रूप में व्यवस्थित होते हैं। दो स्थूल R समूहों के मध्य प्रतिकर्षक अन्योन्यक्रिया के कारण आबंध कोण चतुष्फलकीय कोण से थोड़ा अधिक होता है। ईथरों में C–O आबंध की लंबाई (141 pm); ऐल्कोहॉलों के C–O आबंध की लंबाई के लगभग समान होती है।

© NCERT not to be republished

## 11.4 ऐल्कोहॉलों और फ़ीनॉलों का विरचन

ऐल्कोहॉलों को निम्नलिखित विधियों द्वारा विरचित किया जाता है–

**1. ऐल्कीनो से**

### 11.4.1 ऐल्कोहॉलों का विरचन

***(i) अम्ल उत्प्रेरित जलयोजन द्वारा***— ऐल्कीन तनु अम्ल की उत्प्रेरकों की तरह उपस्थिति में जल के साथ अभिक्रिया करके ऐल्कोहॉल बनाती हैं। असममित ऐल्कीनों में योगज अभिक्रिया *मार्कोनीकॉफ नियम* के अनुसार होती है (एकक 13, कक्षा XI)।

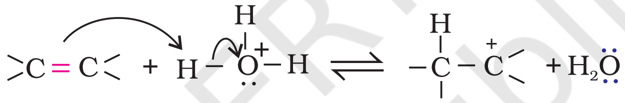
$$>C=C< \; + \; H_2O \rightleftharpoons >C(H)-C(OH)<$$

$$CH_3CH=CH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3-CH(OH)-CH_3$$

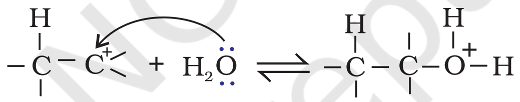
**क्रियाविधि**— अभिक्रिया की क्रियाविधि में निम्नलिखित तीन चरण सम्मिलित होते हैं–

**चरण 1–** $H_3O^+$ के इलेक्ट्रॉनरागी आक्रमण के द्वारा ऐल्कीनों के प्रोटॉनन से कार्बोकैटायन बनते हैं।

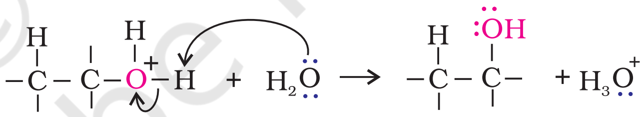
$$H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$$



**चरण 2–** कार्बोकैटायन पर जल का नाभिकरागी आक्रमण

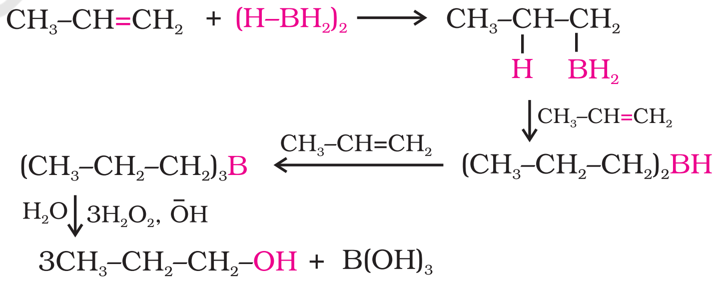


**चरण 3–** विप्रोटोनन जिससे ऐल्कोहॉल बनता है।



*हाइड्रोबोरॉनन-आक्सीकरण का विवरण सर्वप्रथम एच.सी.ब्राउन द्वारा 1959 में दिया गया था। बोरॉनयुक्त कार्बनिक यौगिकों के अध्ययन के लिए ब्राउन ने 1979 में रसायन विज्ञान का नोबेल पुरस्कार, जी.विटिग के साथ संयुक्त रूप से प्राप्त किया।*

***(ii) हाइड्रोबोरॉनन-ऑक्सीकरण के द्वारा***— डाइबोरेन $(BH_3)_2$ एल्कीनों से अभिक्रिया करके एक योगज उत्पाद ट्राइऐल्किल बोरेन बनाता है जो जलीय सोडियम हाइड्राक्साइड की उपस्थिति में हाइड्रोजन परआक्साइड द्वारा ऑक्सीकृत होकर ऐल्कोहॉल देता है।



प्रोपेन-1-ऑल

© NCERT not to be republished

द्विक्आबंध पर बोरेन का योजन इस प्रकार होता है कि बोरॉन परमाणु, उस $sp^2$ संकरित कार्बन परमाणु पर जुड़ता है जिस पर पहले से ही अधिक हाइड्रोजन परमाणु उपस्थित होते हैं। इस प्रकार प्राप्त ऐल्कोहॉल, ऐसी दिखती है जैसे कि यह ऐल्कीनों से, मार्कोनीकॉफ के नियम के विपरीत जल योजन से बनी हो। इस अभिक्रिया में ऐल्कोहॉलों की लब्धि उत्तम होती है।

**2. कार्बोनिल यौगिकों से**

***(i) ऐल्डिहाइड व कीटोन के अपचयन द्वारा—*** ऐल्डिहाइड एवं कीटोन उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजन के योजन (उत्प्रेरकी हाइड्रोजनन) द्वारा संगत ऐल्कोहॉलों में अपचित हो जाते हैं। सामान्यत: सूक्ष्म विभाजित धातु, जैसे–प्लैटिनम, पैलेडियम या निकैल उत्प्रेरक का कार्य करती हैं। ये ऐल्डिहाइड और कीटोनों की सोडियम बोरोहाइड्राइड ($NaBH_4$) अथवा लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड ($LiAlH_4$) के साथ अभिक्रिया द्वारा भी बनाई जा सकती हैं। ऐल्डिहाइड प्राथमिक ऐल्कोहॉल देते हैं, जबकि कीटोन द्वितीयक ऐल्कोहॉल देते हैं।

$$RCHO + H_2 \xrightarrow{Pd} RCH_2OH$$

$$RCOR' \xrightarrow{NaBH_4} R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-R'$$

***(ii) कार्बोक्सिलिक अम्लों तथा एस्टरों के अपचयन द्वारा—*** कार्बोक्सिलिक अम्ल लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड जैसे प्रबल अपचायक द्वारा अपचित हो जाते हैं और प्राथमिक ऐल्कोहॉलों की उत्तम लब्धि देते हैं।

*तीर के निशान पर, अभिकर्मकों के नाम से पहले लिखी हुई संख्या इंगित करती है कि दूसरा अभिकर्मक तभी प्रयुक्त किया जाता है जब पहले अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया पूर्णत: संपन्न हो जाती है।*

$$RCOOH \xrightarrow[\text{(ii) } H_2O]{\text{(i) } LiAlH_4} RCH_2OH$$

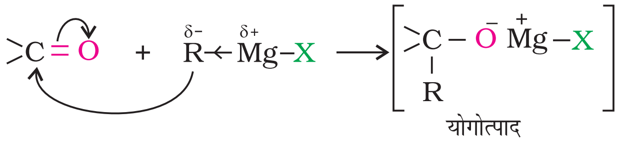
$LiAlH_4$ एक महँगा अभिकर्मक है अत: इसका प्रयोग केवल विशेष रसायनों को बनाने के लिए किया जाता है। औद्योगिक स्तर पर कार्बोक्सिलिक अम्लों का ऐल्कोहॉलों में अपचयन करने के लिए उन्हें एस्टर में परिवर्तित कर लिया जाता है (खंड 11.4.4) तत्पश्चात् उत्प्रेरक की उपस्थिति में एस्टर को हाइड्रोजन द्वारा अपचित कर लिया जाता है। (उत्प्रेरकी हाइड्रोजनन)

$$RCOOH \xrightarrow[H^+]{R'OH} RCOOR' \xrightarrow[\text{उत्प्रेरक}]{2H_2} RCH_2OH + R'OH$$

**3. ग्रीन्यार अभिकर्मकों से**

ग्रीन्यार अभिकर्मकों की ऐल्डिहाइड और कीटोन के साथ अभिक्रिया कराने पर ऐल्कोहॉल प्राप्त होती हैं (एकक 10, कक्षा XII)।

अभिक्रिया के प्रथम चरण में कार्बोनिल समूह पर ग्रीन्यार अभिकर्मक का नाभिकरागी संयोजन योगोत्पाद बनता है। योगोत्पाद के जल अपघटन से ऐल्कोहॉल प्राप्त होती है।



... (i)

© NCERT not to be republished

$$\left[\begin{array}{c} >\underset{\underset{R}{|}}{C}-\overset{-}{O}\overset{+}{Mg}-X \end{array}\right] \xrightarrow{H_2O} >\underset{\underset{R}{|}}{C}-OH + Mg(OH)X \qquad \ldots (ii)$$

योगोत्पाद

विभिन्न ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों की समग्र अभिक्रियाएं निम्नलिखित हैं–

*ग्रीन्यार अभिकर्मक की मेथेनैल द्वारा अभिक्रिया से प्राथमिक ऐल्कोहॉल प्राप्त होती है, अन्य ऐल्डिहाइड द्वितीयक ऐल्कोहॉल तथा कीटोन तृतीयक ऐल्कोहॉल देते हैं।*

$$HCHO + RMgX \rightarrow RCH_2OMgX \xrightarrow{H_2O} RCH_2OH + Mg(OH)X$$

$$RCHO + R'MgX \longrightarrow R{-}\overset{\overset{R'}{|}}{C}H{-}OMgX \xrightarrow{H_2O} R{-}\overset{\overset{R'}{|}}{C}H{-}OH + Mg(OH)X$$

$$RCOR + R'MgX \longrightarrow R{-}\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{R'}{|}}{C}}{-}OMgX \xrightarrow{H_2O} R{-}\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{R'}{|}}{C}}{-}OH + Mg(OH)X$$

आप देख सकते हैं कि मेथेनैल के साथ प्राथमिक ऐल्कोहॉल, किसी अन्य ऐल्डिहाइड के साथ द्वितीयक ऐल्कोहॉल तथा कीटोन के साथ तृतीयक ऐल्कोहॉल प्राप्त होती हैं।

**उदाहरण 11.2**

निम्नलिखित अभिक्रियाओं के संभव उत्पादों की संरचनाएं तथा उनके आईयूपीएसी नाम दीजिए–

(क) ब्यूटेनैल का उत्प्रेरकी अपचयन

(ख) तनु सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में प्रोपीन का जलयोजन

(ग) प्रोपेनोन की मेथिलमैग्नीशियम ब्रोमाइड के साथ अभिक्रिया तत्पश्चात् जल अपघटन

**हल**

(क) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$ — ब्यूटेन-1-ऑल

(ख) $CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}H{-}CH_3$ — प्रोपेन-2-ऑल

(ग) $CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}{-}OH$ — 2-मेथिलप्रोपेन-2-ऑल

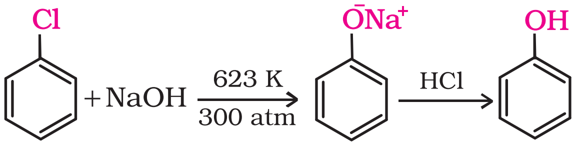
## 11.4.2 फ़ीनॉलों का विरचन

फ़ीनॉल, जिसे कार्बोलिक अम्ल भी कहते हैं, का पृथक्करण सर्वप्रथम उन्नीसवीं शताब्दी के प्रारंभ में कोलतार से किया गया था। आजकल फ़ीनॉल का औद्योगिक उत्पादन संश्लेषण द्वारा किया जाता है। प्रयोगशाला में फ़ीनॉल को बेन्जीन के व्युत्पन्नों से निम्नलिखित में से किसी भी विधि से प्राप्त किया जा सकता है–

**1. हैलोऐरीनों से**

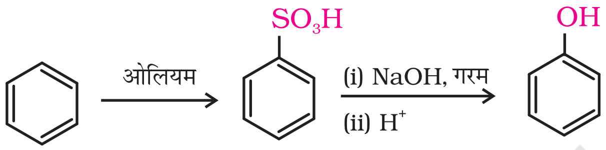
क्लोरोबेन्जीन को NaOH के साथ 623 K ताप एवं 320 वायुमंडलीय दाब पर संगलित किया जाता है। इस प्रकार प्राप्त सोडियम फ़ीनॉक्साइड का अम्लन करने पर फ़ीनॉल प्राप्त होती है (एकक 10, कक्षा XII)।

© NCERT not to be republished



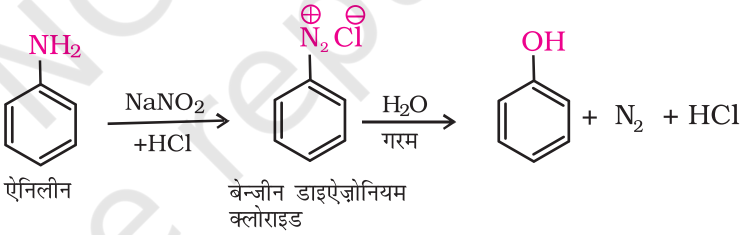

**2. बेन्ज़ीन सल्फोनिक अम्लों से**

बेन्ज़ीन का ओलियम द्वारा सल्फोनेशन किया जाता है तथा इससे प्राप्त सल्फोनिक अम्ल को गलित सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गरम करके सोडियम फ़ीनॉक्साइड में परिवर्तित कर लिया जाता है। सोडियम लवण के अम्लन से फ़ीनॉल प्राप्त हो जाती है।




**3. डाइऐज़ोनियम लवणों से**

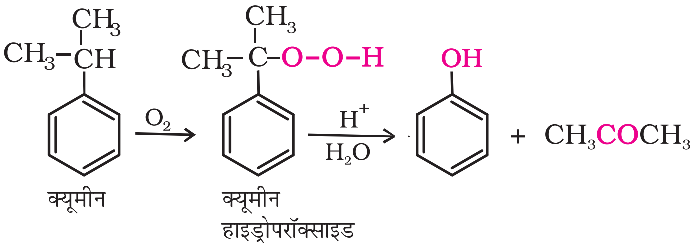
प्राथमिक ऐरोमैटिक ऐमीन की (273-278 K) ताप पर नाइट्रस अम्ल ($NaNO_2$+HCl) के साथ अभिक्रिया द्वारा डाइऐज़ोनियम लवण बनते हैं। डाइऐज़ोनियम लवण जल के साथ गर्म करने पर अथवा तनु अम्लों के साथ क्रिया करने पर जल अपघटित हो जाते हैं और फ़ीनाल देते हैं (एकक 13, कक्षा XII)।




**4. क्यूमीन से**

*विश्व में फ़ीनॉल का अधिकतर उत्पादन क्यूमीन से किया जाता है।*

फ़ीनॉल का उत्पादन हाइड्रोकार्बन क्यूमीन से किया जाता है। क्यूमीन (आइसोप्रोपिल बेन्ज़ीन) को वायु की उपस्थिति में क्यूमीन हाइड्रोपरऑक्साइड में ऑक्सीकृत कर लिया जाता है। तनु अम्ल के साथ क्रिया द्वारा इसे फ़ीनॉल तथा ऐसीटोन में परिवर्तित किया जाता है। इस विधि से उत्पादन में इस अभिक्रिया का उपोत्पाद ऐसीटोन भी अधिक मात्रा में प्राप्त होता है।



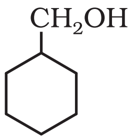





© NCERT not to be republished

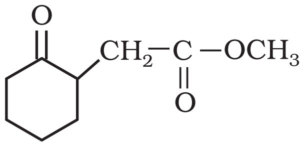
## पाठ्यनिहित प्रश्न

**11.4** दर्शाइए कि मेथेनैल पर उपयुक्त ग्रीन्यार अभिकर्मक से अभिक्रिया द्वारा निम्नलिखित ऐल्कोहॉल कैसे विरचित किए जाते हैं?

(i) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2OH$ (ii) 


**11.5** निम्नलिखित अभिक्रिया के उत्पादों की संरचना लिखिए–

(i) $CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{H_2O/H^+}$

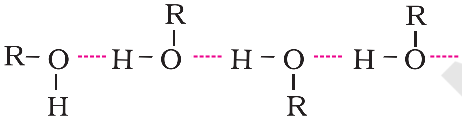
(ii) 

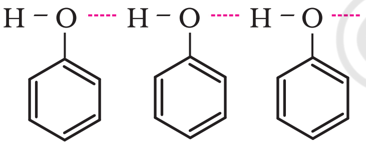
$\xrightarrow{NaBH_4}$

(iii) $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CHO \xrightarrow{NaBH_4}$

### 11.4.3 भौतिक गुणधर्म

ऐल्कोहॉलों एवं फ़ीनॉलों के दो भाग होते हैं– एक ऐल्किल/ऐरिल समूह तथा दूसरा हाइड्रॉक्सिल समूह। ऐल्कोहॉलों एवं फ़ीनॉलों के गुणधर्म मुख्यत: –OH समूह के कारण होते हैं। ऐल्किल और ऐरिल समूह की प्रकृति इन गुणधर्मों को सामान्यत: संशोधित करती हैं।



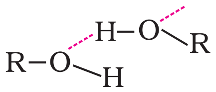



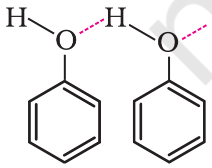

**क्वथनांक**

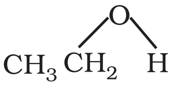
ऐल्कोहॉलों और फ़ीनॉलों के क्वथनांक कार्बन परमाणुओं की संख्या में वृद्धि के साथ (वांडरवाल्स बलों में वृद्धि) बढ़ते हैं। ऐल्कोहॉलों में, शाखन के बढ़ने के साथ-साथ (पृष्ठ क्षेत्रफल घटने से वांडरवाल बलों में कमी के कारण) क्वथनांक कम हो जाते हैं।

ऐल्कोहॉलों और फ़ीनॉलों में –OH समूह अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंध बनाते हैं जैसा कि चित्रों में प्रदर्शित किया गया है।

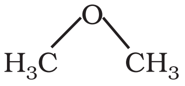
यह रोचक तथ्य है कि लगभग समान आण्विक द्रव्यमान वाले अन्य वर्गों के यौगिकों यानी कि हाइड्रोकार्बनों, ईथरों और हैलोऐल्केनों हैलोऐरीनो के यौगिकों की तुलना में ऐल्कोहॉलों तथा फ़ीनॉलों के क्वथनांक उच्चतर होते हैं। उदाहरणार्थ, एथेनॉल तथा प्रोपेन के आण्विक द्रव्यमान समतुल्य हैं किंतु इनके क्वथनांकों में काफ़ी अंतर है, मेथॉक्सीमेथेन का क्वथनांक इन दोनों के क्वथनांकों के मध्यवर्ती होता है।



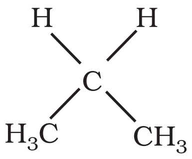



एथेनॉल
आण्विक द्रव्यमान/क्वथनांक
46/351 K



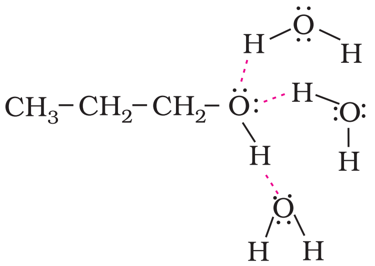
मेथॉक्सीमेथेन
आण्विक द्रव्यमान/क्वथनांक
46/248 K



प्रोपेन
आण्विक द्रव्यमान/क्वथनांक
44/231 K

not to be republished © NCERT

ऐल्कोहॉलों के उच्च क्वथनांक मुख्यत: अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंध की उपस्थिति के कारण होते हैं जिसका ईथरों एवं हाइड्रोकार्बनों में अभाव है।



### विलेयता

ऐल्कोहॉलों और फ़ीनॉलों की जल में विलेयता उनकी जल के अणुओं के साथ हाइड्रोजन आबंध बनाने की क्षमता के कारण होती है, जैसा कि चित्र में दिखाया गया है। यह विलेयता ऐल्किल/ऐरिल (जलविरागी) समूहों के आकार बढ़ने के साथ घटती है। अधिकांश निम्न आण्विक द्रव्यमान वाले ऐल्कोहॉल जल में सभी अनुपातों में मिश्रणीय होते हैं।

**उदाहरण 11.3** निम्नलिखित समूहों के यौगिकों को उनके क्वथनांकों के बढ़ते हुए क्रम में व्यवस्थित कीजिए–

(क) पेन्टेन-1-ऑल, ब्यूटेन-1-ऑल, ब्यूटेन-2-ऑल, एथेनॉल, प्रोपेन-1-ऑल, मेथेनॉल

(ख) पेन्टेन-1-ऑल, n-ब्यूटेन, पेन्टेनैल, एथॉक्सीएथेन

**हल**

(क) मेथेनॉल, एथेनॉल, प्रोपेन-1-ऑल, ब्यूटेन -2-ऑल, ब्यूटेन -1-ऑल, पेन्टेन-1-ऑल

(ख) n-ब्यूटेन, एथॉक्सीएथेन, पेन्टेनैल, पेन्टेन-1-ऑल

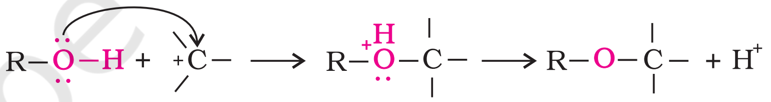
© NCERT not to be republished

## 11.4.4 रासायनिक अभिक्रियाएँ

ऐल्कोहॉल सर्वतोमुखी यौगिक हैं। ये नाभिकरागी (nucleophile) एवं इलेक्ट्रॉनरागी (electrophiles) दोनों के रूप में अभिक्रिया करती हैं।

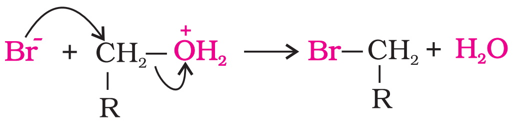
(i) जब ऐल्कोहॉल नाभिकरागी के रूप में अभिक्रिया करती हैं तो O–H के मध्य आबंध टूटता है।

*(ऐल्कोहॉल नाभिकरागी के रूप में)*



(ii) जब ऐल्कोहॉल इलेक्टॉनरागी के रूप में अभिक्रिया करती है तो C-O के मध्य आबंध टूटता है। प्रोटॉनित ऐल्कोहॉल इस प्रकार अभिक्रिया करती हैं–

*(प्रोटॉनित ऐल्कोहॉल इलेक्ट्रानरागी के रूप में)* $R–CH_2–OH + \overset{+}{H} \rightarrow R–CH_2–\overset{+}{O}H_2$



O–H व C–O आबंध के विदलन के आधार पर ऐल्कोहॉलों एवं फ़ीनॉलों की अभिक्रिया को दो वर्गों में बाँटा जा सकता है–

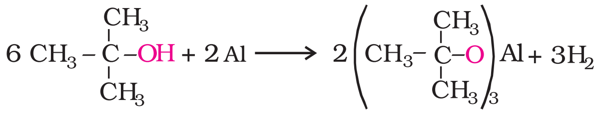
**(क) अभिक्रियाएँ जिनमें O–H आबंध का विदलन होता है**

***1. ऐल्कोहॉलों एवं फ़ीनॉलों की अम्लता***

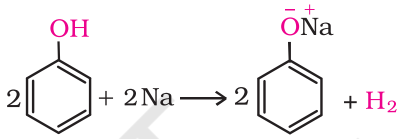
**(i) धातुओं के साथ अभिक्रियाएँ—** ऐल्कोहॉल और फ़ीनॉल सक्रिय धातुओं, जैसे— सोडियम, पोटैशियम तथा ऐलुमिनियम के साथ अभिक्रिया करके संगत ऐल्कॉक्साइड/फ़ीनॉक्साइड एवं हाइड्रोजन देती हैं।

$$2R-O-H + 2Na \longrightarrow 2R-O-Na + H_2$$

सोडियम ऐल्कॉक्साइड

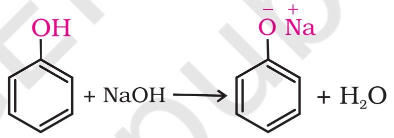


*तृतीयक*-ब्यूटिल ऐल्कोहॉल — ऐलुमिनियम *तृतीयक*-ब्यूटॉक्साइड

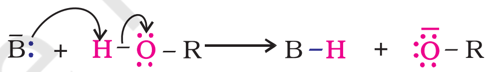


फ़ीनॉल — सोडियम फ़ीनाक्सॉइड

इसके अतिरिक्त फ़ीनॉल जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रिया द्वारा सोडियम फ़ीनॉक्साइड बनाती हैं।

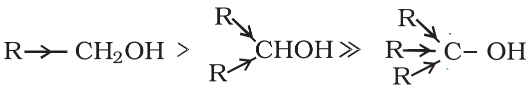


उपरोक्त अभिक्रियाएं दर्शाती हैं कि ऐल्कोहॉल एवं फ़ीनॉल अम्लीय प्रकृति की होती हैं। वास्तव में, ऐल्कोहॉल एवं फ़ीनॉल ब्रंसटेद अम्ल है अर्थात् वे किसी प्रबल क्षारक (B:) को प्रोटॉन प्रदान कर सकती हैं।



क्षारक — अम्ल — संयुग्मी अम्ल — संयुग्मी क्षार

**(ii) ऐल्कोहॉलों की अम्लता–** ऐल्कोहॉलों की अम्लीय प्रकृति ध्रुवीय O-H आबंध के कारण होती है इलेक्ट्रॉन विमोचक (दाता) समूह ($-CH_3$, $-C_2H_5$) ऑक्सीजन परमाणु पर इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ा देते हैं जिससे O–H आबंध की ध्रुवता कम हो जाती है इससे अम्ल सामर्थ्य कम हो जाती है। इसके कारण ऐल्कोहॉलों की अम्ल-सामर्थ्य निम्नलिखित क्रम में घटती है—



प्राथमिक — द्वितीयक — तृतीयक

ऐल्कोहॉल जल की अपेक्षा दुर्बल अम्ल होती हैं। जल को ऐल्कॉक्साइड से अभिक्रिया कराने पर यह स्पष्ट हो जाता है।

$$R-\ddot{\underset{..}{O}}:^- + H-\ddot{\underset{..}{O}}-H \longrightarrow R-O-H + :\ddot{\underset{..}{O}}H^-$$

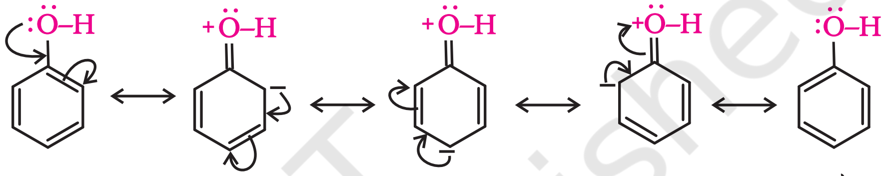
क्षारक — अम्ल — संयुग्मी अम्ल — संयुग्मी क्षारक

© NCERT not to be republished

यह अभिक्रिया प्रदर्शित करती है कि ऐल्कोहॉल की अपेक्षा जल एक बेहतर प्रोटॉन दाता है। (यानी कि प्रबलतर अम्ल), उपरोक्त अभिक्रिया में हम यह भी देख सकते हैं कि एक ऐल्कॉक्साइड आयन हाइड्रॉक्साइड आयन की अपेक्षा एक बेहतर प्रोटॉनग्राही होता है। जो यह संकेत देता है कि ऐल्कॉक्साइड प्रबलतर क्षारक होते हैं। (सोडियम एथॉक्साइड, सोडियम हाइड्रॉक्साइड से अधिक क्षारीय होता है।)

ऐल्कोहॉल भी ब्रंसटेद क्षारकों की भाँति कार्य करते हैं। ऐसा ऑक्सीजन पर उपस्थित असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगलों के कारण होता है जो इन्हें प्रोटॉनग्राही बनाते हैं।

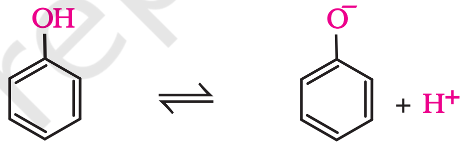
**(iii) फ़ीनॉलों की अम्लता—** फ़ीनॉल की धातुओं (उदाहरणार्थ; सोडियम तथा ऐलुमिनियम) तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रियाएं इसकी अम्लीय प्रकृति को दर्शाती हैं। फ़ीनॉल में हाइड्रॉक्सिल समूह बेन्जीन वलय के $sp^2$ संकरित कार्बन से सीधा संयुक्त रहता है जो कि इलेक्ट्रॉन अपनयक समूह के रूप में कार्य करता है। इसके कारण फ़ीनॉल अणु में आवेश वितरण से –OH समूह की ऑक्सीजन धनावेशित हो जाती है जैसा कि अनुनादी संरचनाओं द्वारा चित्रित किया गया है।



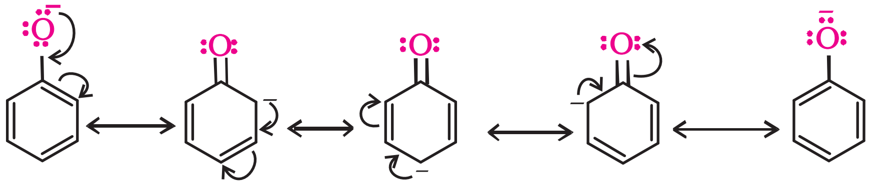
फ़ीनॉल की जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रिया यह इंगित करती है कि फ़ीनॉल, ऐल्कोहॉलों तथा जल की अपेक्षा अधिक प्रबल अम्ल होती हैं। आइए, यह जाँचें कि ऐरोमैटिक वलय से जुड़ा हाइड्रॉक्सिल समूह, ऐल्किल समूह से जुड़े हाइड्रॉक्सिल समूह की अपेक्षा अधिक अम्लीय कैसे हो जाता है।

किसी ऐल्कोहॉल तथा फ़ीनॉल का आयनन निम्नलिखित प्रकार से होता है।

$$R-\ddot{O}-H \rightleftharpoons R-\ddot{O}:^- + H^+$$



फ़ीनॉल में –OH से संयुक्त $sp^2$ संकरित कार्बन की उच्च विद्युतऋणात्मकता के कारण ऑक्सीजन पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम हो जाता है जिससे O–H आबंध की ध्रुवता बढ़ती है, जिसके फलस्वरूप ऐल्कोहॉल की अपेक्षा फ़ीनॉल के आयनन में वृद्धि होती है। अब, हम ऐल्कॉक्साइड एवं फ़ीनॉक्साइड आयनों के स्थायित्व के बारे में जाँच करें। ऐल्कॉक्साइड आयनों में ऋणावेश ऑक्सीजन पर स्थानागत होता है जबकि फ़ीनॉक्साइड आयनों में विस्थानित होता है। ऋणावेश का विस्थानन (संरचना I-V) फ़ीनॉक्साइड आयनों को अधिक स्थायी बनाता है तथा फ़ीनॉल के आयनन में सहायक होता है। यद्यपि फ़ीनॉल में भी आवेश का विस्थानन होता है परंतु इसकी अनुनादी संरचनाओं में आवेशों का पृथकन होता है जिसके कारण फ़ीनॉक्साइड आयन की अपेक्षा फ़ीनॉल अणु कम स्थायी होता है।



I II III IV V

© NCERT not to be republished

*$pK_a$ मान जितना अधिक होगा, अम्ल उतना ही दुर्बल होगा।*

प्रतिस्थापित फ़ीनॉलों में नाइट्रो समूह जैसे इलेक्ट्रॉन अपनयक (प्रत्याहार्य) समूह, फ़ीनॉल की अम्लीय सामर्थ्य को बढ़ा देते हैं। जब ऐसे समूह *ऑर्थो* एवं *पैरा* स्थितियों पर उपस्थित होते हैं तो यह प्रभाव अधिक प्रबल हो जाता है। इसका कारण फ़ीनॉक्साइड आयन के आर्थो एवं पैरा स्थान पर के ऋणावेश का प्रभावी विस्थानन होता है। दूसरी ओर ऐल्किल समूह जैसे इलेक्ट्रॉन विमोचक (दाता) समूह सामान्य रूप से फ़ीनॉक्साइड आयन के बनने में सहायक नहीं होते, परिणामस्वरूप अम्ल सामर्थ्य में कमी आ जाती है। उदाहरणार्थ; फ़ीनॉल की अपेक्षा क्रीसॉल कम अम्लीय होते हैं।

**सारणी 11.3– कुछ फ़ीनॉलों और ऐथेनॉल के $pK_a$ का मान**

| यौगिक | सूत्र | $pK_a$ |
|---|---|---|
| *o*-नाइट्राफ़ीनॉल | *o*-$O_2N–C_6H_4–OH$ | 7.2 |
| *m*-नाइट्रोफ़ीनॉल | *m*-$O_2N–C_6H_4–OH$ | 8.3 |
| *p*-नाइट्रोफ़ीनॉल | *p*-$O_2N–C_6H_4–OH$ | 7.1 |
| फ़ीनॉल | $C_6H_5–OH$ | 10.0 |
| *o*-क्रीसॉल | *o*-$CH_3–C_6H_4–OH$ | 10.2 |
| *m*-क्रीसॉल | *m*-$CH_3–C_6H_4–OH$ | 10.1 |
| *p*-क्रीसॉल | *p*-$CH_3–C_6H_4–OH$ | 10.2 |
| एथेनॉल | $C_2H_5OH$ | 15.9 |

उपरोक्त आँकड़ों के आधार पर आप देखेंगे कि फ़ीनॉल एथेनॉल की तुलना में दस लाख गुना अधिक अम्लीय है।

**उदाहरण 11.4** निम्नलिखित यौगिकों को उनके अम्ल-सामर्थ्य के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए–
प्रोपेन-1-ऑल, 2,4,6-ट्राइनाइट्रोफ़ीनॉल, 3-नाइट्रोफ़ीनॉल, 3,5-डाइनाइट्रोफ़ीनॉल, फ़ीनॉल, 4-मेथिलफ़ीनॉल,

**हल** प्रोपेन-1-ऑल; 4-मेथिलफ़ीनॉल; फ़ीनॉल; 3-नाइट्रोफ़ीनॉल; 3,5-डाइनाइट्रोफ़ीनॉल; 2,4,6-ट्राइनाइट्रोफ़ीनॉल

### 2. *एस्टरीकरण*

ऐल्कोहॉल एवं फ़ीनॉल कार्बाक्सिलिक अम्लों, अम्ल क्लोराइडों एवं अम्ल ऐनहाइड्राइडों के साथ अभिक्रिया द्वारा एस्टर बनाती हैं।

$$Ar/RO-H + R'-COOH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} Ar/ROCOR' + H_2O$$

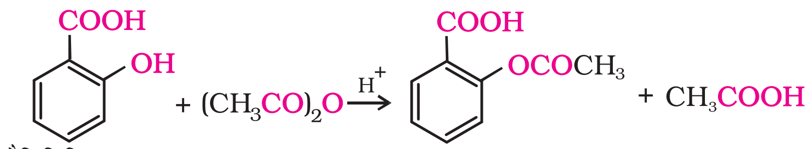
$$Ar/R-OH + (R'CO)_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} Ar/ROCOR' + R'COOH$$

$$R/ArOH + R'COCl \xrightarrow{\text{पिरिडीन}} R/ArOCOR' + HCl$$

*ऐस्पिरिन, पीड़ाहारी, शोथनाशी एवं ज्वरनाशी गुणधर्म वाली होती है।*

कार्बाक्सिलिक अम्ल तथा अम्ल ऐनहाइड्राइड की अभिक्रिया सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल की कुछ मात्रा की उपस्थिति में संपन्न होती है। यह अभिक्रिया उत्क्रमणीय होती है, अतः इसमें बने जल को तुरंत निष्कासित कर दिया जाता है। अम्ल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया क्षारक

(पिरिडीन) की उपस्थिति में की जाती है जिससे कि अभिक्रिया से बने HCl को उदासीन किया जा सके। यह साम्य को दाईं ओर विस्थापित कर देता है। ऐल्कोहॉल तथा फ़ीनॉल में ऐसीटिल ($CH_3CO$) समूह का प्रवेश ऐसीटिलन कहलाता है। ऐस्पिरिन सैलिसिलिक अम्ल के ऐसीटिलन से प्राप्त होती है।




सैलिसिलिक अम्ल

ऐसीटिलसैलिसिलिक अम्ल
(ऐस्पिरिन)

## (ख) अभिक्रियाएँ जिनमें कार्बन-ऑक्सीजन (C–O) आबंध का विदलन (Cleavage) होता है

C–O आबंध विदलन की अभिक्रियाएँ केवल ऐल्कोहॉलों में पाई जाती हैं। फ़ीनॉल इस प्रकार की अभिक्रिया केवल जस्त चूर्ण के साथ प्रदर्शित करती हैं।

### *1. हाइड्रोजन हैलाइडों के साथ अभिक्रिया*

ऐल्कोहॉल, हाइड्रोजन हैलाइडों के साथ अभिक्रिया करके ऐल्किल हैलाइड बनाती हैं (देखिए- एकक 10, कक्षा XII)

$$ROH + HX \rightarrow R\text{–}X + H_2O$$

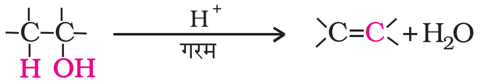
इन तीनों वर्गों की ऐल्कोहॉलों की HCl के प्रति अभिक्रियाशीलता के आधार पर इनमें विभेद किया जा सकता है (**ल्यूकास परीक्षण**)। ऐल्कोहॉल ल्यूकास अभिकर्मक (सांद्र HCl एवं $ZnCl_2$) में विलेय होती हैं जबकि उनके हैलाइड अमिश्रणीय होते हैं तथा विलयन में धुँधलापन (आविलता) उत्पन्न कर देते हैं। तृतीयक ऐल्कोहॉलों द्वारा धुँधलापन तत्काल उत्पन्न हो जाता है; क्योंकि वे आसानी से हैलाइड बनाती हैं। प्राथमिक ऐल्कोहॉल सामान्य ताप पर धुँधलापन उत्पन्न नहीं करतीं।

### *2. फ़ॉस्फ़ोरस ट्राइहैलाइडों के साथ अभिक्रिया*

फ़ॉस्फ़ोरस ट्राइब्रोमाइड के साथ अभिक्रिया करने पर ऐल्कोहॉल, ऐल्किल ब्रोमाइड में परिवर्तित हो जाती है (देखिए— एकक 10, कक्षा XII)।

### *3. निर्जलन*

ऐल्कोहॉल के सांद्र $H_2SO_4$ या $H_3PO_4$ जैसे प्रोटिक अम्लों अथवा निर्जलित ज़िंक क्लोराइड ऐलुमिना जैसे उत्प्रेरकों के द्वारा निर्जलित होने (जल के अणु के निष्कासन) पर ऐल्कीन बनती हैं (एकक 13, कक्षा XI)।

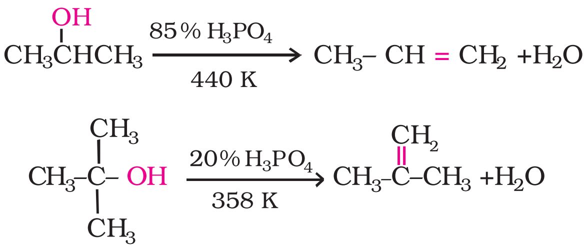



443 K ताप पर सांद्र $H_2SO_4$ के साथ गरम करने पर एथेनॉल का निर्जलन हो जाता है।

$$C_2H_5OH \xrightarrow[443\ K]{H_2SO_4} CH_2 = CH_2 + H_2O$$

© NCERT not to be republished

द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्कोहॉलों का निर्जलन अपेक्षाकृत मध्यम परिस्थितियों में किया जाता है। उदाहरणार्थ–




*तृतीयक कार्बोकैटायन अधिक स्थायी होते हैं, अतः द्वितीयक एवं तृतीयक कार्बोकैटायनों की अपेक्षा आसानी से बनते हैं। तृतीयक ऐल्कोहॉलों का निर्जलन करना सबसे अधिक आसान है।*

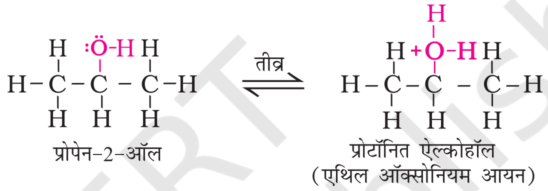
ऐल्कोहॉलों के सापेक्षिक निर्जलन की सुगमता का क्रम इस प्रकार होता है–

तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक

प्रोपेन-2-ऑल के निर्जलन की क्रियाविधि में निम्नलिखित चरण होते हैं–

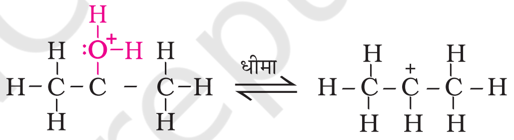
***क्रियाविधि***

**चरण 1–** प्रोटॉनित ऐल्कोहॉल का बनना–

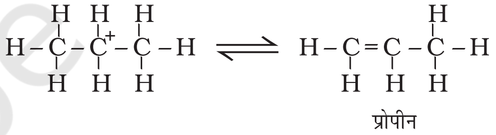



**चरण 2–** कार्बोकैटायन का बनना–

यह सबसे धीमा चरण है अतः यह अभिक्रिया का दर निर्धारक चरण होता है।

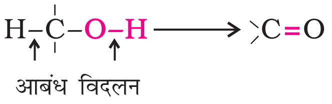



**चरण 3–** प्रोटॉन के निकल जाने से प्रोपीन का बनना–




चरण 1 में प्रयुक्त अम्ल, अभिक्रिया के चरण 3 में मुक्त हो जाता है। साम्य को दाईं ओर विस्थापित करने के लिए, प्रोपीन बनते ही निष्कासित कर ली जाती है।

***4. ऑक्सीकरण–*** ऐल्कोहॉलों के ऑक्सीकरण में O–H एवं C–H आबंधों का विदलन होता है तथा कार्बन-ऑक्सीजन द्विआबंध बनता है।




आबंधों का ऐसा विदलन एवं निर्माण ऑक्सीकरण अभिक्रियाओं में होता है। इन्हें **विहाइड्रोजनन** अभिक्रियाएं भी कहते हैं क्योंकि इनमें ऐल्कोहॉल अणु में से डाइहाइड्रोजन अणु की कमी हो जाती है। प्रयुक्त ऑक्सीकरण कर्मक के आधार पर, प्राथमिक ऐल्कोहॉल, ऐल्डिहाइड में ऑक्सीकृत हो जाती हैं जो बाद में कार्बोक्सिलिक अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाता है।

© NCERT not to be republished

$$RCH_2OH \xrightarrow{\text{ऑक्सीकरण}} \underset{\text{ऐल्डिहाइड}}{R{-}\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}{=}O} \longrightarrow \underset{\text{कार्बोक्सिलिक अम्ल}}{R{-}\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}{=}O}$$

ऐल्कोहॉलों से सीधे कार्बोक्सिलिक अम्लों को प्राप्त करने के लिए प्रबल ऑक्सीकरण कर्मकों, जैसे अम्लीकृत पोटैशियम परमैंगनेट का उपयोग किया जाता है। ऐल्डिहाइडों को पृथक् करने के लिए $CrO_3$ का निर्जल माध्यम में ऑक्सीकरण कर्मक की तरह उपयोग किया जाता है।

$$RCH_2OH \xrightarrow{CrO_3} RCHO$$

प्राथमिक ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से ऐल्डिहाइड की अच्छी लब्धि प्राप्त करने के लिए पिरिडीनियम क्लोरोक्रोमेट (PCC) श्रेष्ठ अभिकर्मक है जो कि क्रोमियम ट्राइऑक्साइड का पिरिडीन व HCl के साथ संकुल है।

$$CH_3-CH=CH-CH_2OH \xrightarrow{PCC} CH_3-CH=CH-CHO$$

द्वितीयक ऐल्कोहॉल क्रोमिक ऐनहाइड्राइड ($CrO_3$) द्वारा कीटोनों में ऑक्सीकृत हो जाती हैं।

$$\underset{\text{द्वितीयक-ऐल्कोहॉल}}{R{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}R'} \xrightarrow{CrO_3} \underset{\text{कीटोन}}{R{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{||}{C}}{-}R'}$$

$$RCH_2OH \xrightarrow[573K]{Cu} RCHO$$

$$R{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}R' \xrightarrow[573K]{Cu} R{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{||}{C}}{-}R'$$

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}OH \xrightarrow[573K]{Cu} CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH_2$$

तृतीयक ऐल्कोहॉल ऑक्सीकरण अभिक्रिया नहीं करते। प्रबल अभिक्रिया परिस्थितियों, जैसे– प्रबल आक्सीकरण कर्मकों ($KMnO_4$) एवं उच्च ताप पर विभिन्न C–C आबंधों का विदलन होता है। जिससे कार्बोक्सिलिक अम्लों का मिश्रण प्राप्त होता है जिनमें कार्बन परमाणुओं की संख्या कम होती है।

जब प्राथमिक अथवा द्वितीयक ऐल्कोहॉल के वाष्पों को 573 K पर तप्त कॉपर के ऊपर से प्रवाहित किया जाता है तो विहाइड्रोजनन होता है तथा ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन बनते हैं। जबकि तृतीयक ऐल्कोहॉलों का निर्जलन होता है।

मेथेनॉल एवं एथेनॉल के जैविक ऑक्सीकरण से शरीर में संगत ऐल्डिहाइड बनते हैं, तत्पश्चात् अम्ल बनते हैं। कभी-कभी मद्यव्यसनी गलती से मेथेनॉल मिश्रित ऐथेनॉल जिसे विगुणित ऐल्कोहॉल भी कहते हैं, पी लेते हैं। शरीर में मेथेनॉल पहले मेथेनैल में ऑक्सीकृत होती है; तत्पश्चात् मेथेनॉइक अम्ल में, जो कि अन्धता एवं मृत्यु का कारण बन सकता है। मेथेनॉल की विषाक्तता के रोगी का उपचार तनुकृत ऐथेनॉल को अंत: शिरा द्वारा प्रदान करके किया जाता है। ऐल्डीहाइड (HCHO) को अम्ल में ऑक्सीकृत करने के लिए उत्तरदायी एन्जाइम जल ग्रहण कर लेता है जिससे वृक्क को मेथेनॉल उत्सर्जित करने के लिए समय प्राप्त हो जाता है।

### (ग) फ़ीनॉल की अभिक्रियाएँ

निम्नलिखित अभिक्रियाएँ केवल फ़ीनालों द्वारा दर्शायी जाती हैं–

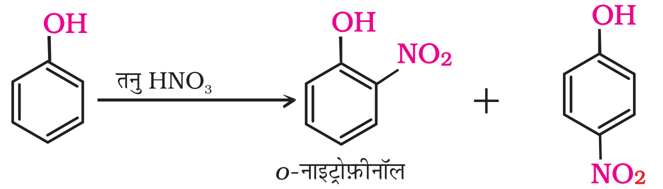
***1. ऐरोमैटिक इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन–*** फ़ीनॉलों में ऐरोमैटिक वलय पर होने वाली अभिक्रियाएँ इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ होती हैं। (एकक 13, कक्षा XI)। बेन्जीन वलय पर जुड़ा –OH समूह इसे इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया की ओर सक्रियित करता है और आने वाले समूह को वलय में *ऑर्थो* एवं *पैरा* स्थिति पर निर्दिष्ट करता है। जिससे –OH समूह के अनुनाद प्रभाव के कारण ये स्थितियाँ इलेक्ट्रॉन-धनी हो जाती हैं। इनकी अनुनादी संरचनाएँ फ़ीनॉलों की अम्लता शीर्षक के अंतर्गत दर्शायी गई हैं।

© NCERT not to be republished

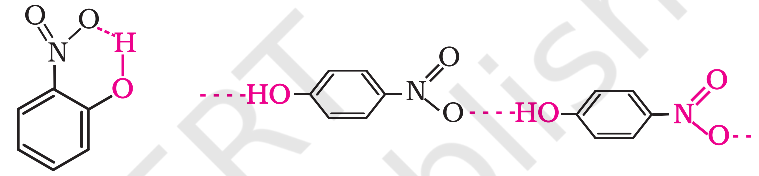
फ़ीनॉलों की सामान्य इलेक्ट्रॉनरागी ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ निम्नलिखित हैं–

(i) ***नाइट्रोकरण***

निम्न ताप (298 K) पर तनु नाइट्रिक अम्ल के साथ फ़ीनॉल के नाइट्रोकरण से *ऑर्थो*–नाइट्रोफ़ीनॉल एवं *पैरा* नाइट्रोफ़ीनॉल का मिश्रण प्राप्त होता है।




*ऑर्थो* एवं *पैरा* समावयवों को वाष्पीय आसवन द्वारा पृथक् किया जा सकता है। आंतरआण्विक हाइड्रोजन आबंध के कारण *ऑर्थो*–नाइट्रोफ़ीनॉल भाप द्वारा वाष्पित होती है जबकि *पैरा*–नाइट्रोफ़ीनॉल कम वाष्पशील होती है क्योंकि इसमें अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंध विद्यमान होता है, जिससे अणु संगुणित हो जाते हैं।

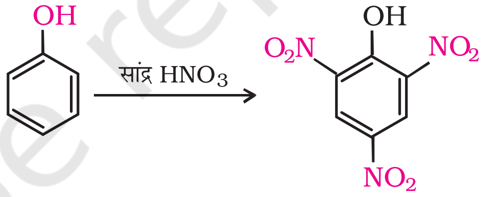



*o*-नाइट्रोफ़ीनॉल
(आंतरआण्विकहाइड्रोजन आबंध)

*p*-नाइट्रोफ़ीनॉल
(अंतराआण्विकहाइड्रोजन आबंध)

*2,4,6–ट्राइनाइट्रोफ़ीनॉल तीन इलेक्ट्रॉन अपनयक $–NO_2$ समूहों की उपस्थिति के कारण प्रबल अम्ल होती है। यह समूह हाइड्रोजन आयन निकलने में सहायक होते हैं।*

सांद्र नाइट्रिक अम्ल के साथ फ़ीनॉल 2,4,6–ट्राइनाइट्रोफ़ीनॉल में परिवर्तित हो जाती है। उत्पाद को सामान्यत: पिक्रिक अम्ल कहते हैं। अभिक्रिया उत्पाद की लब्धि बहुत कम होती है।




2,4,6 - ट्राइनाइट्रोफ़ीनॉल
(पिक्रिक अम्ल)

आजकल पिक्रिक अम्ल को बनाने के लिए सर्वप्रथम फ़ीनॉल की अभिक्रिया सांद्र $H_2SO_4$ के साथ करते हैं जिससे यह फ़ीनॉल-2, 4-डाइसल्फ़ोनिक अम्ल में परिवर्तित हो जाती है। तत्पश्चात् सांद्र $HNO_3$ के साथ अभिक्रिया द्वारा 2,4,6 - ट्राइनाइट्रोफ़ीनॉल प्राप्त कर लेते हैं।

*क्या आप इसमें सम्मिलित अभिक्रियाओं का समीकरण लिख सकते हैं?*

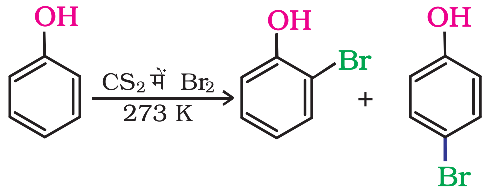
**(ii) *हैलोजनन***

फ़ीनॉल की ब्रोमीन के साथ अभिक्रिया द्वारा अलग-अलग प्रायोगिक अवस्थाओं में अलग-अलग उत्पाद प्राप्त होते हैं।

(क) जब $CHCl_3$ अथवा $CS_2$ जैसे कम ध्रुवीय विलायकों में निम्न ताप पर अभिक्रिया की जाती है तो मोनोब्रोमोफ़ीनॉल प्राप्त होती है।



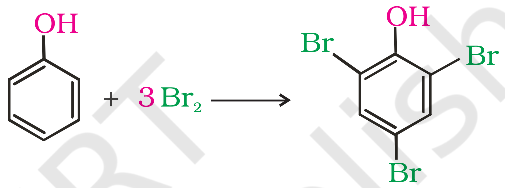
© NCERT not to be republished




अल्प मुख्य

बेन्ज़ीन का सामान्य हैलोजनन $FeBr_3$ जैसे लूइस अम्ल की उपस्थिति में होता है (एकक 10, कक्षा XII), जो हैलोजन अणु को ध्रुवित कर देता है। फ़ीनॉल की अभिक्रिया में ब्रोमीन का ध्रुवण लूइस अम्ल की अनुपस्थिति में भी संभव होता है। इसका कारण बेन्ज़ीन से जुड़े –OH समूह का वलय पर उच्च सक्रियण प्रभाव होता है।

(ख) जब फ़ीनॉल की अभिक्रिया ब्रोमीन जल के साथ की जाती है तो 2,4,6–ट्राइब्रोमोफ़ीनॉल श्वेत अवक्षेप के रूप में बनता है।




2,4,6- ट्राइब्रोमोफ़ीनॉल

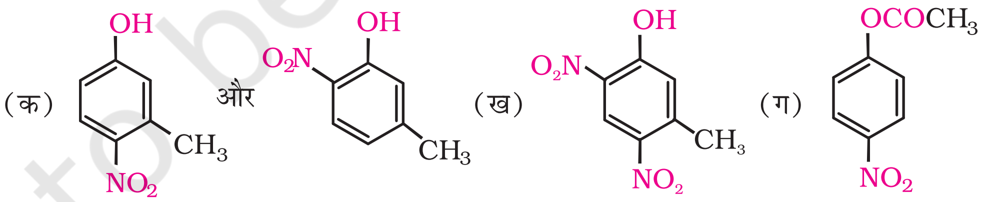
**उदाहरण 11.5** निम्नलिखित अभिक्रियाओं से बनने वाले मुख्य उत्पादों की संरचनाएं दीजिए।

(क) 3–मेथिलफ़ीनॉल का मोनोनाइट्रोकरण

(ख) 3–मेथिलफ़ीनॉल का डाइनाइट्रोकरण

(ग) फ़ेनिलऐथेनोएट का मोनोनाइट्रोकरण

**हल** –OH और –$CH_3$ समूहों का संयुक्त प्रभाव प्रवेश करने वाले समूहों की स्थिति निर्धारित करता है।



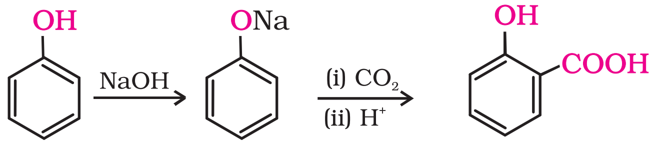

### 2. *कोल्बे अभिक्रिया*

फ़ीनॉल को सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिकृत कराने से बना फ़ीनॉक्साइड आयन, फ़ीनॉल की अपेक्षा इलेक्ट्रॉनरागी ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रिया के प्रति अधिक क्रियाशील होता है। अतः यह $CO_2$ जैसे दुर्बल इलेक्ट्रॉनरागी के साथ इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया करता है। इससे ऑर्थो हाइड्रॉक्सीबेन्ज़ोइक अम्ल मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है।





© NCERT not to be republished

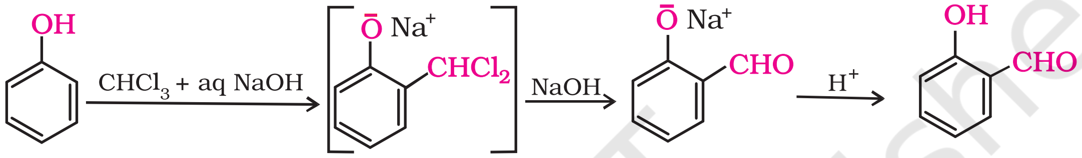


2-हाइड्रॉक्सीबेन्ज़ोइक अम्ल
(सैलिसिलिक अम्ल)

***3. राइमर-टीमन अभिक्रिया***

फ़ीनॉल की सोडियम हाइड्रॉक्साइड की उपस्थिति में क्लोरोफ़ार्म के साथ अभिक्रिया से बेन्ज़ीन में, –CHO समूह ऑर्थो स्थिति पर प्रवेश कर जाता है। इस अभिक्रिया को *राइमर-टीमन अभिक्रिया* (Reimer-Tiemann reaction) कहते हैं।

प्रतिस्थापित मध्यवर्ती बेन्ज़िल क्लोराइड क्षार की उपस्थिति में अपघटित होकर सैलिसैल्डिहाइड बनाता है।

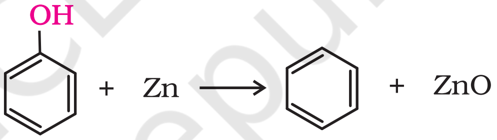


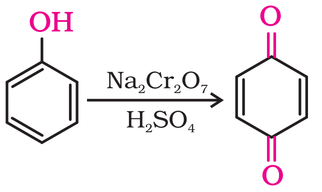
मध्यवर्ती

सैलिसैल्डिहाइड

***4. फ़ीनॉल की यशदरज के साथ अभिक्रिया***

यशदरज के साथ गरम करने पर फ़ीनॉल बेन्ज़ीन में परिवर्तित हो जाती है।





बेन्ज़ोक्विनोन

***5. आक्सीकरण***

फ़ीनॉल के क्रोमिक अम्ल द्वारा आक्सीकरण से संयुग्मित डाइकीटोन बनता है जिसे बेन्ज़ोक्विनोन कहते हैं। वायु की उपस्थिति में फ़ीनॉल धीरे-धीरे गहरे रंग के क्विनोनों के मिश्रण में ऑक्सीकृत हो जाते हैं।

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**11.6** यदि निम्नलिखित ऐल्कोहॉल क्रमशः (क) HCl–$ZnCl_2$ (ख) HBr (ग) $SOCl_2$ से अभिक्रिया करें तो आप अपेक्षित उत्पादों की संरचनाएं दीजिए।
(i) ब्यूटेन -1-ऑल (ii) 2-मेथिलब्यूटेन-2-ऑल

**11.7** (i) 1-मेथिलसाइक्लोहैक्सेनॉल और (ii) ब्यूटेन-1-ऑल के अम्ल उत्प्रेरित निर्जलन के मुख्य उत्पादों की प्रागुक्ति कीजिए।

**11.8** *ऑर्थो* तथा *पैरा* नाइट्रोफ़ीनॉल, फ़ीनॉल से अधिक अम्लीय होती हैं। उनके संगत फ़ीनॉक्साइड आयनों की अनुनादी संरचनाएं बनाइए।

**11.9** निम्नलिखित अभिक्रियाओं में सम्मिलित समीकरण लिखिए–
(i) राइमर-टीमन अभिक्रिया (ii) कोल्बे अभिक्रिया

© NCERT not to be republished

## 11.5 औद्योगिक महत्व के कुछ ऐल्कोहॉल

मेथेनॉल एवं एथेनॉल दो औद्योगिक महत्व की ऐल्कोहॉल हैं।

### 1. मेथेनॉल

मेथेनॉल, $CH_3OH$ जिसे 'काष्ठ स्प्रिट' भी कहते हैं, लकड़ी के भंजक आसवन द्वारा प्राप्त की जाती थी। वर्तमान में अधिकांश मेथेनॉल का उत्पादन उच्च ताप एवं दाब पर $ZnO - Cr_2O_3$ उत्प्रेरक की उपस्थिति में कार्बन मोनोक्साइड के उत्प्रेरकी हाइड्रोजनन द्वारा किया जाता है।

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[\substack{200\text{-}300\ atm \\ 573\text{-}673\ K}]{ZnO\text{-}Cr_2O_3} CH_3OH$$

मेथेनॉल एक रंगहीन द्रव है, जिसका क्वथनांक 337 K होता है। यह अत्यंत विषैली प्रकृति की होती है। इसके बहुत कम मात्रा में सेवन से भी अंधापन हो सकता है और इसकी अधिक मात्रा से मृत्यु भी हो सकती है। मेथेनॉल का उपयोग पेंट और वार्निश के लिए विलायक के रूप में और मुख्य रूप से फॉर्मेल्डीहाइड को बनाने के लिए किया जाता है।

### 2. एथेनॉल

ऐथेनॉल $C_2H_5OH$ को औद्योगिक स्तर पर किण्वन द्वारा प्राप्त किया जाता है। शर्करा के किण्वन से एथेनॉल प्राप्त करने की यह विधि सबसे पुरानी है। मोलैसेज (शीरे), गन्ने अथवा अंगूर जैसे फलों की शर्करा को इनवर्टेस एन्जाइम की उपस्थिति में ग्लूकोस एवं फ्रक्टोज़ (दोनों का आण्विक सूत्र $C_6H_{12}O_6$ है) में परिवर्तित कर लिया जाता है। ग्लूकोस एवं फ्रक्टोज़ को यीस्ट में पाए जाने वाले दूसरे एन्जाइम जाइमेज द्वारा किण्वन किया जाता है।

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{\text{इनवर्टेज}} \underset{\text{ग्लूकोस}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{फ्रक्टोज़}}{C_6H_{12}O_6}$$

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{जाइमेज}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

शराब बनाने के लिए अंगूर शर्करा (द्राक्ष-शर्करा) तथा यीस्ट का स्रोत होते हैं। जब अंगूर पक जाते हैं तो उनमें शर्करा की मात्रा बढ़ जाती है तथा उनकी ऊपरी सतह पर यीस्ट उत्पन्न हो जाती है। जब अंगूरों को कुचला जाता है तो शर्करा एवं एन्जाइम संपर्क में आते हैं तथा किण्वन आरंभ हो जाता है। किण्वन अवायवीय स्थितियों यानी कि वायु की अनुपस्थिति में होता है। किण्वन में कार्बनडाइऑक्साइड निर्मुक्त होती है।

*एथेनॉल के सेवन का प्रभाव केंद्रीय तंत्रिका तंत्र पर पड़ता है। मध्यम मात्रा में यह निर्णय क्षमता पर प्रभाव डालती है तथा अंतर्बाधा को कम करती है। अधिक सांद्रता मितली और बेहोशी लाती है। उच्च सांद्रताओं में यह स्वत: श्वसन क्रिया में भी बाधा डालती है और प्राणघातक हो सकती है।*

उत्पन्न ऐल्कोहॉल की मात्रा 14% से अधिक हो जाने पर जाइमेज की क्रिया संदमित हो जाती है। यदि किण्वन मिश्रण में वायु आ जाती है तो वायु की ऑक्सीजन एथेनॉल को एथेनोइक अम्ल में आक्सीकृत कर देती है, जिससे ऐल्कोहॉली पेय का स्वाद नष्ट हो जाता है।

एथेनॉल एक रंगहीन द्रव है, जिसका क्वथनांक 351 K है। यह पेंट उद्योग में विलायक के रूप में तथा कार्बन के अनेक यौगिकों के विरचन में प्रयुक्त की जाती है। औद्योगिक ऐल्कोहॉल (सामान्य एथेनॉल) को कुछ कॉपर सल्फेट (रंग प्रदान करने के लिए) एवं पिरिडीन (दुर्गंधयुक्त तरल) मिलाकर पीने के अयोग्य बना दिया जाता है। इस प्रक्रम को ऐल्कोहॉल का **विकृतीकरण** कहते हैं। आजकल एथेनॉल की अधिक मात्रा एथीन के जलयोजन द्वारा प्राप्त की जाती है (खंड 11.4)।





© NCERT not to be republished

## 11.6 ईथर

### 11.6.1 ईथरों का विरचन

**1. ऐल्कोहॉलों के निर्जलन द्वारा**

प्रोटिक अम्लों ($H_2SO_4$, $H_3PO_4$) की उपस्थिति में ऐल्कोहॉल निर्जलित हो जाती है। अभिक्रिया का उत्पाद ऐल्कीन होगा अथवा ईथर; यह अभिक्रिया की परिस्थितियों पर निर्भर करता है। उदाहरणार्थ; 443 K ताप पर सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में एथेनॉल निर्जलित होकर एथीन देती है। 413 K ताप पर एथॉक्सीएथेन मुख्य उत्पाद होता है।

$$CH_3CH_2OH \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow[443\ K]{H_2SO_4} CH_2{=}CH_2 \\ \xrightarrow[413\ K]{H_2SO_4} C_2H_5OC_2H_5 \end{cases}$$

डाइएथिल ईथर का उपयोग अंतःश्वसन निश्चेतक के रूप में होता रहा है। परंतु इसके धीमे असर एवं अप्रिय स्वास्थ्यलाभ समय के कारण, इसका प्रतिस्थापन दूसरे यौगिकों द्वारा कर दिया गया है।

ईथर का विरचन एक द्विअणुक नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया ($S_N2$ अभिक्रिया) है जिसमें ऐल्कोहॉल अणु एक प्रोटॉनित ऐल्कोहॉल अणु पर आक्रमण करता है जैसा कि नीचे दर्शाया गया है–

(i) $CH_3{-}CH_2{-}\ddot{O}{-}H \ + \ H^+ \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}\overset{H}{\overset{|}{\ddot{O}^+}}{-}H$

(ii) $CH_3CH_2{-}\underset{H}{\ddot{O}}: \ + \ CH_3{-}CH_2{-}\overset{+}{O}\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H} \longrightarrow CH_3CH_2{-}\underset{H}{\overset{+}{O}}{-}CH_2CH_3 + H_2O$

(iii) $CH_3CH_2{-}\underset{H}{\overset{+}{O}}{-}CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2{-}O{-}CH_2CH_3 \ + \ H^+$

ऐल्कोहॉलों का अम्लीय निर्जलन, जिसमें ऐल्कीन बनती है, एक प्रतिस्थापन अभिक्रिया से भी संबंधित है जो ईथर देती है।

यह विधि केवल प्राथमिक ऐल्किल समूह युक्त ईथरों के विरचन के लिए ही उपयुक्त होती है। ऐल्किल समूह अबाधित तथा तापक्रम निम्न होना चाहिए अन्यथा अभिक्रिया ऐल्कीन के बनने में सहायक होगी। जब ऐल्कोहॉल *द्वितीयक* या *तृतीयक* होती है तो अभिक्रिया $S_N1$ पथ का अनुसरण करती है, जिसके बारे में आप उच्च कक्षाओं में अध्ययन करेंगे। तथापि *द्वितीयक* और *तृतीयक* ऐल्कोहॉलों के निर्जलन से ईथरों को प्राप्त करना असफल होता है; क्योंकि प्रतिस्थापन और विलोपन की प्रतिस्पर्धा में प्रतिस्थापन की बजाय विलोपन होने के परिणामस्वरूप ऐल्कीनें सरलता से बनती हैं।

*क्या आप समझा सकते हैं कि द्विअणुक निर्जलन, एथिल मेथिल ईथर के विरचन के लिए उपयुक्त क्यों नहीं है?*

**2. विलियम्सन संश्लेषण**

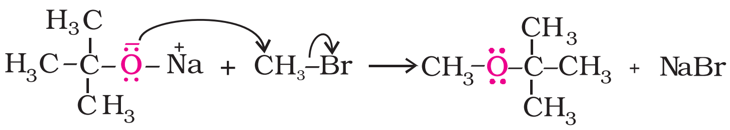
यह सममित और असममित ईथरों को बनाने की एक महत्वपूर्ण प्रयोगशाला विधि है। इस विधि में, ऐल्किल हैलाइड की सोडियम ऐल्कॉक्साइड के साथ अभिक्रिया कराई जाती है।

$$R{-}X + R'{-}\ddot{\underset{..}{O}}^{-}\,\overset{+}{Na} \longrightarrow R{-}\ddot{\underset{..}{O}}{-}R' + Na\,X$$

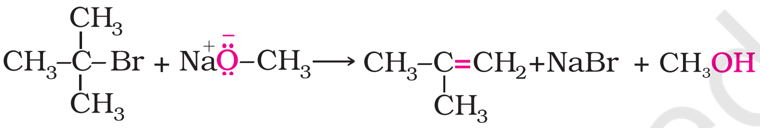
ऐलेक्ज़ेंडर विलियम विलियम्सन (1824–1904) का जन्म लंदन में स्कॉट परिवार में हुआ। वह 1849 में यूनिवर्सिटी कॉलेज, लंदन में प्रोफ़ेसर नियुक्त हुए।

प्रतिस्थापित (*द्वितीयक* अथवा *तृतीयक*) ऐल्किल समूह युक्त ईथर भी इस विधि द्वारा बनाई जा सकती हैं। इस अभिक्रिया में प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड पर ऐल्कॉक्साइड आयन का ($S_N2$) आक्रमण होता है।

© NCERT not to be republished



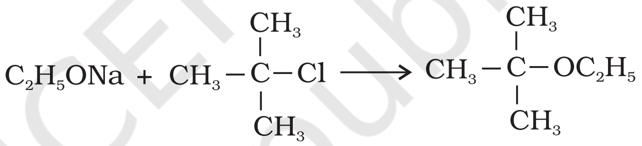
अगर ऐल्किल हैलाइड प्राथमिक होता है तो अच्छे परिणाम प्राप्त होते हैं। *द्वितीयक* एवं *तृतीयक* ऐल्किल हैलाइडों की अभिक्रिया में विलोपन, प्रतिस्पर्धा में प्रतिस्थापन से आगे होता है। यदि *तृतीयक* ऐल्किल हैलाइड का उपयोग किया जाए तो उत्पाद के रूप में केवल ऐल्कीन प्राप्त होती है एवं कोई ईथर नहीं बनती। उदाहरणार्थ; $CH_3ONa$ की $(CH_3)_3C–Br$ के साथ अभिक्रिया द्वारा केवल 2-मेथिलप्रोपीन प्राप्त होती है।



2-मेथिलप्रोपीन

ऐसा इसलिए होता है क्योंकि ऐल्कॉक्साइड न केवल नाभिकरागी होते हैं अपितु प्रबल

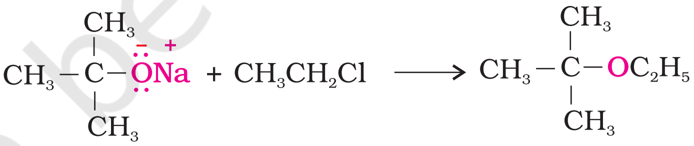
**उदाहरण 11.6** निम्नलिखित अभिक्रिया तृतीयक ब्यूटिल एथिल ईथर बनाने के लिए उपयुक्त नहीं है।



(i) इस अभिक्रिया का मुख्य उत्पाद क्या होगा?

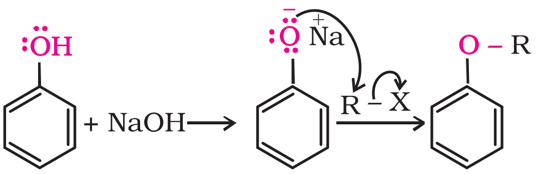
(ii) तृतीयक-ब्यूटिलएथिल ईथर बनाने के लिए उपयुक्त अभिक्रिया लिखिए?

**हल** (i) दी गई अभिक्रिया में 2-मेथिलप्रोप-1-ईन मुख्य उत्पाद है; क्योंकि सोडियम एथॉक्साइड एक प्रबल नाभिकरागी एवं प्रबल क्षारक है, अतः विलोपन प्रतिस्थापन से अधिक प्रधान होता है।

(ii) 

क्षारक भी होते हैं। वे ऐल्किल हैलाइडों के साथ विलोपन अभिक्रिया करते हैं।

इस विधि से फ़ीनॉलों को भी ईथरों में परिवर्तित किया जाता है। इसमें फ़ीनॉल का उपयोग फ़ीनाक्सॉइड अर्धांश (Moiety) के रूप में होता है।



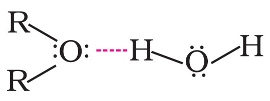
© NCERT not to be republished

### 11.6.2 भौतिक गुणधर्म

ईथर में C-O आबंध ध्रुवीय होते हैं, अतः ईथरों का नेट द्विध्रुव आघूर्ण होता है। ईथरों की अल्प ध्रुवता उनके क्वथनांकों को बहुत अधिक प्रभावित नहीं करती, जो कि समतुल्य आण्विक द्रव्यमान वाले ऐल्केनों के क्वथनांकों के समान होते हैं, परंतु वे ऐल्कोहॉलों के क्वथनांकों से बहुत कम होते हैं, जैसा कि निम्नलिखित स्थितियों में दर्शाया गया है–

| | | | |
|---|---|---|---|
| **सूत्र** | $CH_3(CH_2)_3CH_3$ n-पेन्टेन | $C_2H_5–O–C_2H_5$ एथॉक्सीएथेन | $CH_3(CH_2)_3–OH$ ब्यूटेन-1-ऑल |
| **क्वथनांक/K** | 309.1 | 307.6 | 390 |

ऐल्कोहॉलों एवं ईथरों के क्वथनांकों में अधिक अंतर का कारण ऐल्कोहॉलों में हाइड्रोजन आबंधों की उपस्थिति है।



ईथरों की जल में मिश्रणीयता, समान आण्विक द्रव्यमान वाले ऐल्कोहॉलों से सदृश्य होती है। एथॉक्सीएथेन एवं ब्यूटेन-1-ऑल दोनों ही जल में लगभग समान रूप से मिश्रणीय होते हैं अर्थात् 100 mL जल में क्रमशः 7.5 g तथा 9 g है जबकि पेन्टेन जल में अमिश्रणीय है। क्या आप इस प्रेक्षण को समझा सकते हैं? इसका कारण यह है कि ऐल्कोहॉलों की भाँति ईथरों का ऑक्सीजन परमाणु भी जल के साथ हाइड्रोजन आबंध बनाता है; जैसा कि चित्र में दर्शाया गया है।

### 11.6.3 रासायनिक अभिक्रियाएँ

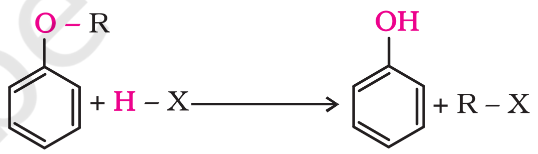
**1. ईथरों में C–O आबंध का विदलन**

ईथर प्रकार्यात्मक समूहों में सबसे कम अभिक्रियाशील होती हैं। ईथरों के C–O आबंध का विदलन उग्र परिस्थितियों में हाइड्रोजन हैलाइडों के आधिक्य में होता है। डाइऐल्किल ईथर की अभिक्रिया से ऐल्किल हैलाइड के दो अणु प्राप्त होते हैं।

$$R–O–R + HX \longrightarrow RX + R–OH$$

$$R–OH + HX \longrightarrow RX + H_2O$$

ऐरिल-ऑक्सीजन आबंध के अधिक स्थायी होने के कारण ऐल्किल ऐरिल ईथर का ऐल्किल-ऑक्सीजन आबंध विदलित होता है। इस अभिक्रिया से फ़ीनॉल एवं ऐल्किल हैलाइड प्राप्त होते हैं।



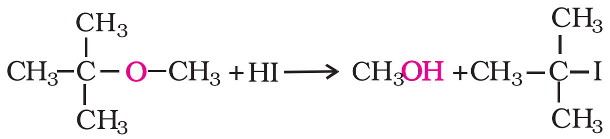
दो विभिन्न ऐल्किल समूहों वाली ईथर भी इसी प्रकार से विदलित होती हैं।

$$R–O–R' + HX \longrightarrow R–X + R'–OH$$

हाइड्रोजन हैलाइडों की अभिक्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार होता है–

HI > HBr > HCl ईथरों का विदलन सांद्र HI अथवा HBr द्वारा उच्च ताप पर होता है।

जब इनमें से एक ऐल्किल समूह तृतीयक समूह होता है, तो तृतीयक हैलाइड प्राप्त होते हैं।

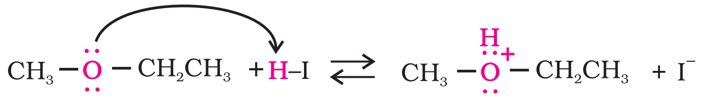


© NCERT not to be republished

***क्रियाविधि***

ईथर की सांद्र HI के साथ अभिक्रिया, ईथर के अणु के प्रोटॉनन से प्रारंभ होती है।

**चरण–1**

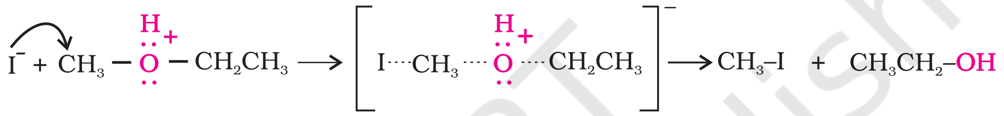


अभिक्रिया HI या HBr के साथ होती है; क्योंकि ये अभिकर्मक पर्याप्त अम्लीय होते हैं।

**चरण–2**

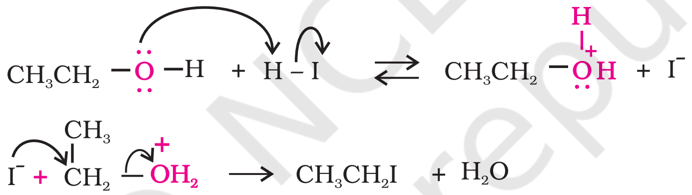
आयोडाइड एक अच्छा नाभिकरागी है। यह पद 1 से प्राप्त ऑक्सोनियम आयन के अल्पतम प्रतिस्थापित कार्बन पर आक्रमण करता है और $S_N2$ क्रियाविधि से ऐल्कोहॉल अणु को विस्थापित कर देता है।

अत: दो भिन्न ऐल्किल समूह युक्त मिश्रित ईथर के विदलन से बनने वाली ऐल्कोहॉल तथा ऐल्किल आयोडाइड कौन से होंगे यह ऐल्किल समूहों की प्रकृति पर निर्भर करता है। जब प्राथमिक अथवा द्वितीयक ऐल्किल समूह उपस्थित होते हैं तो निम्नतर ऐल्किल समूह ऐल्किल आयोडाइड ($S_N2$ अभिक्रिया) बनते हैं।



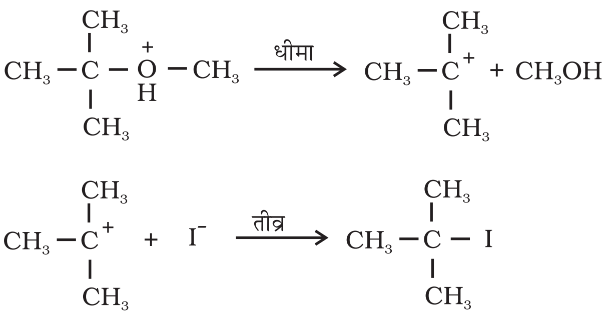
जब HI आधिक्य में होता है और अभिक्रिया उच्च ताप पर की जाती है तो एथेनॉल, HI के दूसरे अणु के साथ अभिक्रिया करके एथिल आयोडाइड में परिवर्तित हो जाती है।

**चरण–3**



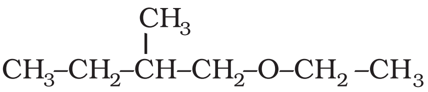
© NCERT not to be republished

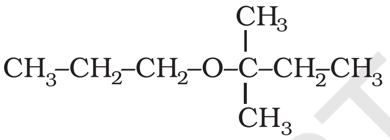
इसका कारण अभिक्रिया के चरण 2 में निष्कासित होने वाले (OH–$CH_3$) समूह के निष्कासन से अधिक स्थायी कार्बोकेटायन [$(CH_3)_3C^+$] का बनाना जिससे अभिक्रिया $S_N1$ क्रियाविधि द्वारा संपन्न होती है।

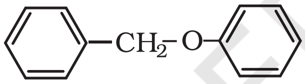


ऐनिसोल में ईथर के प्रोटॉनन द्वारा मेथिलफेनिल ऑक्सोनियम आयन $C_6H_5-\overset{+}{\underset{H}{O}}-CH_3$ बनता है। फेनिल समूह के कार्बन की $sp^2$ संकरण अवस्था तथा ($O–C_6H_5$) समूह के आंशिक द्विआबंध अभिलक्षण के कारण $O–CH_3$ का आबंध $O–C_6H_5$ आबंध की तुलना में दुर्बल होता है। इसलिए $I^-$ आयन का आक्रमण $O–CH_3$ आबंध को तोड़कर $CH_3I$ बनाता है। फ़ीनॉल पुनः अभिक्रिया करके हैलाइड नहीं देते क्योंकि फ़ीनॉल का $sp^2$ संकरित कार्बन (नाभिकरागी) प्रतिस्थापन अभिक्रिया नहीं दर्शा सकता जो कि हैलाइड में परिवर्तन के लिए आवश्यक है।

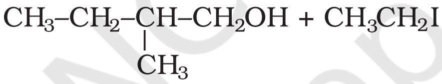
**उदाहरण 11.7** निम्नलिखित ईथरों को HI के साथ गरम करने से प्राप्त मुख्य उत्पाद दीजिए।

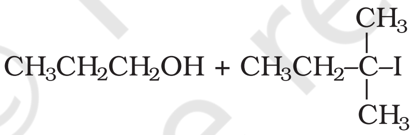
(i) 

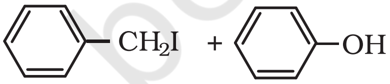

(ii) 


(iii) 


**हल**

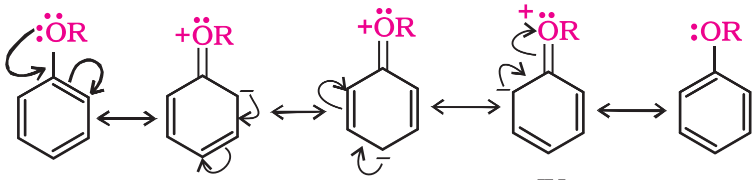
(i) 


(ii) 


(iii) 

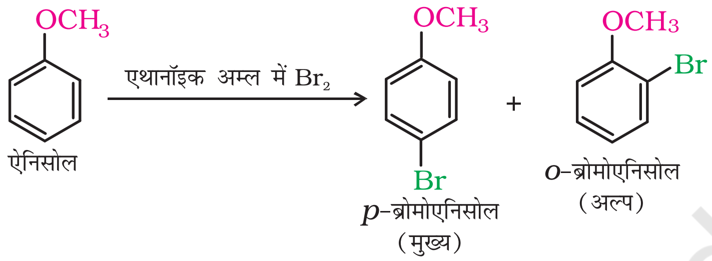

### 2. इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन

ऐल्कॉक्सी समूह (–OR) *ऑर्थो* एवं *पैरा* निर्देशक होता है तथा यह फ़ीनॉल के –OH समूह के समान ही ऐरोमैटिक वलय को इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन के प्रति सक्रिय करता है।

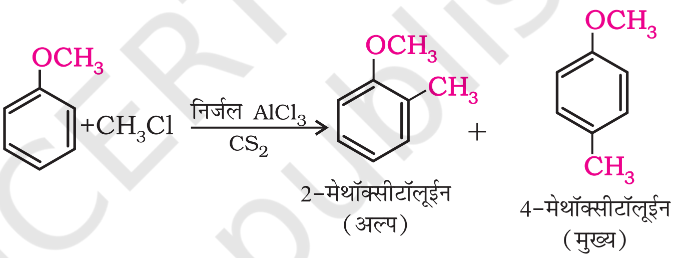


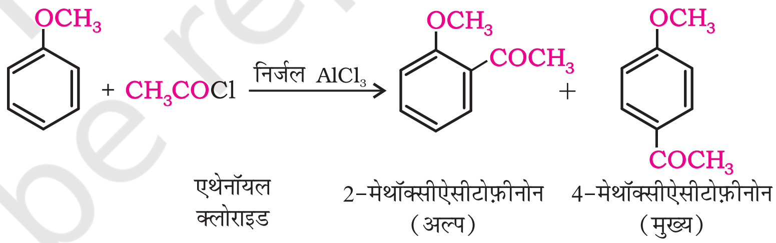

I II III IV V

***(i) हैलोजनन***— फ़ेनिलऐल्किल ईथर, बेन्ज़ीन वलय में सामान्य हैलोजनन अभिक्रियाएं देता है। उदाहरणार्थ; ऐनिसोल का ब्रोमीनन, एथेनॉइक अम्ल में घुली ब्रोमीन द्वारा, आयरन (III) ब्रोमाइड उत्प्रेरक की अनुपस्थिति में भी होता है। ऐसा मेथॉक्सी समूह द्वारा बेन्ज़ीन वलय के सक्रिमण के कारण होता है। इसमें *पैरा* समावयवी की लब्धि 90% होती है।

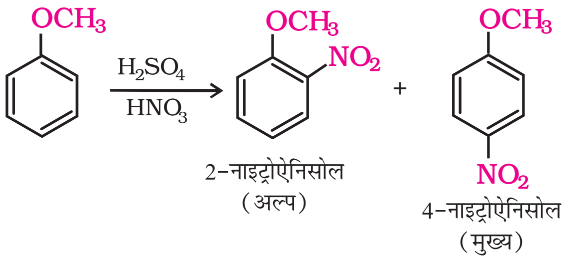



***(ii) फ्रीडेल क्राफ्ट अभिक्रिया***— ऐनिसोल फ्रीडेल-क्राफ्ट अभिक्रिया देता है ऐलुमीनियम क्लोराइड (एक लुईस अम्ल) उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऐल्किल हैलाइड तथा ऐसिल हैलाइड की अभिक्रिया द्वारा ऐल्किल तथा ऐसिल समूह *ऑर्थो* तथा *पैरा* स्थितियों पर प्रवेश करते हैं।



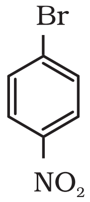
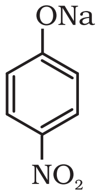

***(iii) नाइट्रोकरण***— ऐनिसोल, सांद्र $H_2SO_4$ और सांद्र $HNO_3$ के मिश्रण के साथ अभिक्रिया द्वारा *ऑर्थो* और *पैरा* नाइट्रोएनिसोल का मिश्रण देता है।



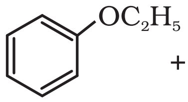
## पाठ्यनिहित प्रश्न

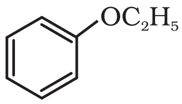
**11.10** एथेनॉल एवं 3-मेथिलपेन्टेन-2-ऑल से प्रारंभ कर 2-एथॉक्सी-3-मेथिलपेन्टेन के विलयम्सन संश्लेषण की अभिक्रिया लिखिए।

**11.11** 1-मेथॉक्सी-4-नाइट्रोबेन्जीन के विरचन के लिए निम्नलिखित अभिकारकों में से कौन सा युग्म उपयुक्त है और क्यों?

(i)  + $CH_3ONa$ (ii)  + $CH_3Br$

**11.12** निम्नलिखित अभिक्रियाओं से प्राप्त उत्पादों का अनुमान लगाइए–

(i) $CH_3-CH_2-CH_2-O-CH_3 + HBr \rightarrow$ (ii)  + HBr $\longrightarrow$

(iii)  $\xrightarrow[\text{सांद्र } HNO_3]{\text{सांद्र } H_2SO_4}$ (iv) $(CH_3)_3 C-OC_2H_5 \xrightarrow{HI}$

## सारांश

**ऐल्कोहॉलों** एवं **फ़ीनॉलों** का वर्गीकरण– (i) हाइड्रॉक्सिल समूहों की संख्या व (ii) कार्बन परमाणु के $sp^3$ या $sp^2$ संकरण जिससे कि –OH समूह जुड़ा होता है, के आधार पर किया जाता है। **ईथरों** का वर्गीकरण ऑक्सीजन परमाणु से जुड़े समूहों के आधार पर किया जाता है।

ऐल्कोहॉलों को निम्नलिखित विधियों द्वारा बनाया जा सकता है–

(1) ऐल्कीनों के जलयोजन से– (i) अम्ल की उपस्थिति में तथा (ii) हाइड्रोबोरॉनन-आक्सीकरण अभिक्रिया द्वारा

(2) कार्बोनिल यौगिकों से– (i) उत्प्रेरकी अपचयन तथा (ii) ग्रीन्यार अभिकर्मक की क्रिया द्वारा

फ़ीनॉलों को निम्नलिखित विधियों द्वारा बनाया जा सकता है–

(1) –OH समूह से प्रतिस्थापन द्वारा– (i) हैलोऐरीन में हैलोजन परमाणु का तथा (ii) ऐरिल सल्फोनिक अम्ल में सल्फोनिक अम्ल समूह का प्रतिस्थापन।

(2) डाइऐज़ोनियम लवणों के जलअपघटन द्वारा।

(3) क्यूमीन से औद्योगिक उत्पादन द्वारा।

लगभग तुल्य द्रव्यमान वाले अन्य वर्गों, जैसे- हाइड्रोकार्बनों, ईथरों तथा हैलोऐल्केनों के यौगिकों की तुलना में ऐल्कोहॉलों के क्वथनांक अधिक होते हैं। ऐल्कोहॉलों, फ़ीनॉलों एवं ईथरों की जल के साथ **अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंध** बनाने की क्षमता के कारण यह जल में घुलनशील होती हैं।

ऐल्कोहॉल एवं फ़ीनॉल अम्लीय प्रकृति की होती हैं। फ़ीनॉलों में **इलेक्ट्रॉन अपनयक समूह** इनकी अम्ल प्रबलता को बढ़ाते हैं तथा **इलेक्ट्रॉन दाता (विमोचक) समूह** अम्ल प्रबलता को कम करते हैं।

ऐल्कोहॉल हाइड्रोजन हैलाइडों के साथ नाभिकरागी प्रतिस्थापन द्वारा ऐल्किल हैलाइड प्रदान करते हैं। ऐल्कोहॉलों का निर्जलन

© NCERT not to be republished

ऐल्कीन देता है। दुर्बल ऑक्सीकारकों द्वारा प्राथमिक ऐल्कोहॉल ऑक्सीकृत होकर **ऐल्डिहाइड** प्रदान करते हैं तथा प्रबल ऑक्सीकारकों द्वारा **कार्बोक्सिलिक अम्ल** प्राप्त होते हैं। जबकि द्वितीयक ऐल्कोहॉल **कीटोन** देते हैं। तृतीयक ऐल्कोहॉल ऑक्सीकरण प्रतिरोधी होते हैं।

फ़ीनॉलों में, –OH समूह की उपस्थिति, ऐरोमैटिक वलय को **इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन** के प्रति सक्रियित कर देती है एवं अनुनादी प्रभाव के कारण आने वाले समूह को *ऑर्थो* तथा *पैरा* स्थितियों की ओर निर्दिष्ट करती है। फ़ीनॉल की **राइमर-टीमन अभिक्रिया** सैलिसैल्डिहाइड प्रदान करती है। सोडियम हाइड्राक्साइड की उपस्थिति में फ़ीनॉल फ़ीनॉक्साइड आयन देता है जो फ़ीनॉल से अधिक क्रियाशील होता है अत: क्षारीय माध्यम में फ़ीनॉल **कोल्बे अभिक्रिया** देती है।

ईथरों को– (i) ऐल्कोहॉलों के निर्जलन तथा (ii) **विलियम्सन संश्लेषण** विधि द्वारा बनाया जाता है।

ईथरों के क्वथनांक ऐल्केनों से मिलते-जुलते होते हैं। जबकि इनकी विलेयता समान आण्विक द्रव्यमान वाले ऐल्कोहॉलों से तुल्य होती हैं। ईथरों के C–O आबंध को हाइड्रोजन हैलाइडों द्वारा विदलित किया जा सकता है। इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन में, ऐल्कॉक्सी समूह ऐरोमैटिक वलय को सक्रिय बनाता है तथा प्रवेश करने वाले समूह को *ऑर्थो* एवं *पैरा* स्थितियों की ओर निर्दिष्ट करता है।

© NCERT not to be republished

# अभ्यास

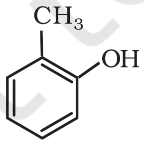
**11.1** निम्नलिखित यौगिकों के आईयूपीएसी (IUPAC) नाम लिखिए।

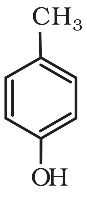
(i) $CH_3-CH(CH_3)-CH(OH)-C(CH_3)_2-CH_3$

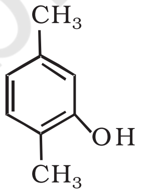
(ii) $H_3C-CH(OH)-CH_2-CH(OH)-CH(C_2H_5)-CH_2-CH_3$

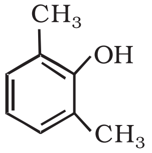
(iii) $CH_3-CH(OH)-CH(OH)-CH_3$

(iv) $HO-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$

(v) 


(vi) 


(vii) 


(viii) 


(ix) $CH_3-O-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

(x) $C_6H_5-O-CH_2-CH_3$

(xi) $C_6H_5-O-C_7H_{15}(n-)$

(xii) $CH_3-CH_2-O-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

**11.2** निम्नलिखित आईयूपीएसी (IUPAC) नाम वाले यौगिकों की संरचनाएं लिखिए–

(i) 2-मेथिलब्यूटेन -2-ऑल
(ii) 1-फ़ेनिलप्रोपेन-2-ऑल
(iii) 3, 5-डाइमेथिलहैक्सेन-1,3,5,-ट्राइऑल
(iv) 2, 3-डाइएथिलफ़ीनॉल
(v) 1-एथॉक्सीप्रोपेन
(vi) 2-एथॉक्सी-3-मेथिलपेन्टेन
(vii) साइक्लोहैक्सिलमेथेनॉल
(viii) 3-साइक्लोहैक्सिलपेन्टेन-3-ऑल
(ix) साइक्लोपेन्टेन-3-ईन-1-ऑल
(x) 4-क्लोरो-3-एथिलब्यूटेन-1-ऑल

**11.3** (i) $C_5H_{12}O$ आण्विक सूत्र वाले ऐल्कोहॉलों के सभी समावयवों की संरचना लिखिए एवं उनके आईयूपीएसी (IUPAC) नाम दीजिए।

(ii) प्रश्न 11.3 (i) के समावयवी ऐल्कोहॉलों को प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्कोहॉलों में वर्गीकृत कीजिए।

**11.4** समझाइए कि प्रोपेनॉल का क्वथनांक, हाइड्रोकार्बन ब्यूटेन से अधिक क्यों होता है?

**11.5** समतुल्य आण्विक भार वाले हाइड्रोकार्बनों की अपेक्षा ऐल्कोहॉल जल में अधिक विलेय होते हैं इस तथ्य को समझाइए।

**11.6** हाइड्रोबोरॉनन-ऑक्सीकरण अभिक्रिया से आप क्या समझते हैं? इसे उदाहरण सहित समझाइए।

**11.7** आण्विक सूत्र $C_7H_8O$ वाले मोनोहाइड्रिक फ़ीनॉलों की संरचनाएं तथा आईयूपीएसी (IUPAC) नाम लिखिए।

**11.8** *ऑर्थो* तथा *पैरा*-नाइट्रोफ़ीनॉलों के मिश्रण को भाप-आसवन द्वारा पृथक् करने में भाप-वाष्पशील समावयवी का नाम बताइए। इसका कारण दीजिए।

**11.9** क्यूमीन से फ़ीनॉल बनाने की अभिक्रिया का समीकरण दीजिए।

**11.10** क्लोरोबेन्जीन से फ़ीनॉल बनाने की रासायनिक अभिक्रिया लिखिए।

**11.11** एथीन के जलयोजन से एथेनॉल प्राप्त करने की क्रियाविधि लिखिए।

**11.12** आपको बेन्जीन, सांद्र $H_2SO_4$ और NaOH दिए गए हैं। इन अभिकर्मकों के उपयोग द्वारा फ़ीनॉल के विरचन की समीकरण लिखिए।

**11.13** आप निम्नलिखित को कैसे संश्लेषित करेंगे? दर्शाइए।

(i) एक उपयुक्त ऐल्कीन से 1-फ़ेनिलएथेनॉल
(ii) $S_N2$ अभिक्रिया द्वारा ऐल्किल हैलाइड के उपयोग से साइक्लोहेक्सिलमेथेनॉल
(iii) एक उपयुक्त ऐल्किल हैलाइड के उपयोग से पेन्टेन-1-ऑल

**11.14** ऐसी दो अभिक्रियाएं दीजिए जिनसे फ़ीनॉल की अम्लीय प्रकृति प्रदर्शित होती हो, फ़ीनाल की अम्लता की तुलना एथेनॉल से कीजिए।

**11.15** समझाइए कि ऑर्थो-नाइट्रोफ़ीनॉल, ऑर्थो-मेथॉक्सीफ़ीनॉल से अधिक अम्लीय क्यों होती है?

**11.16** समझाइए कि बेन्जीन वलय से जुड़ा –OH समूह उसे इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन के प्रति कैसे सक्रियित करता है?

**11.17** निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए समीकरण दीजिए–

(i) प्रोपेन-1-ऑल का क्षारीय $KMnO_4$ के साथ ऑक्सीकरण
(ii) ब्रोमीन की $CS_2$ में फ़ीनॉल के साथ अभिक्रिया
(iii) तनु $HNO_3$ की फ़ीनॉल से अभिक्रिया
(iv) फ़ीनॉल की जलीय NaOH की उपस्थिति में क्लोरोफार्म के साथ अभिक्रिया

**11.18** निम्नलिखित को उदाहरण सहित समझाइए—

(i) कोल्बे अभिक्रिया (ii) राइमर-टीमन अभिक्रिया (iii) विलियम्सन ईथर संश्लेषण (iv) असममित ईथर।

**11.19** एथेनॉल के अम्लीय निर्जलन से एथीन प्राप्त करने की क्रियाविधि लिखिए।

**11.20** निम्नलिखित परिवर्तनों को किस प्रकार किया जा सकता है?

(i) प्रोपीन $\rightarrow$ प्रापेन-2-ऑल
(ii) बेन्जिल क्लोराइड $\rightarrow$ बेन्जिल ऐल्कोहॉल
(iii) एथिल मैग्नीशियम क्लोराइड $\rightarrow$ प्रापेन-1-ऑल
(iv) मेथिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड $\rightarrow$ 2-मेथिलप्रोपेन-2-ऑल



© NCERT not to be republished

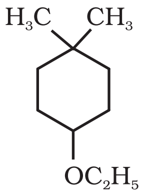
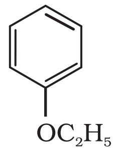
**11.21** निम्नलिखित अभिक्रियाओं में प्रयुक्त अभिकर्मकों के नाम बताइए—

(i) प्राथमिक ऐल्कोहॉल का कार्बोक्सिलिक अम्ल में आक्सीकरण
(ii) प्राथमिक ऐल्कोहॉल का ऐल्डिहाइड में आक्सीकरण
(iii) फ़ीनॉल का 2,4,6-ट्राइब्रोमोफीनॉल में ब्रोमीनन
(iv) बेन्जिल ऐल्कोहॉल से बेन्ज़ोइक अम्ल
(v) प्रोपेन-2-ऑल का प्रोपीन में निर्जलन
(vi) ब्यूटेन-2-ऑन से ब्यूटेन-2-ऑल

**11.22** कारण बताइए कि मेथॉक्सीमेथेन की तुलना में एथेनॉल का क्वथनांक उच्च क्यों होता है?

**11.23** निम्नलिखित ईथरों के आईयूपीएसी (IUPAC) नाम दीजिए—

(i) $C_2H_5OCH_2-CH(CH_3)-CH_3$ (ii) $CH_3OCH_2CH_2Cl$ (iii) $O_2N–C_6H_4–OCH_3(p)$

(iv) $CH_3CH_2CH_2OCH_3$ (v)  (vi) 

**11.24** निम्नलिखित ईथरों को विलियम्सन संश्लेषण द्वारा बनाने के लिए अभिकर्मकों के नाम एवं समीकरण लिखिए—

(i) 1-प्रोपॉक्सीप्रोपेन (ii) एथॉक्सीबेन्जीन (iii) 2-मेथॉक्सी-2-मेथिलप्रोपेन (iv) 1-मेथॉक्सीएथेन

**11.25** कुछ विशेष प्रकार के ईथरों को विलियम्सन संश्लेषण द्वारा बनाने की सीमाओं को उदाहरणों से समझाइए।

**11.26** प्रोपेन-1-ऑल से 1-प्रोपाक्सीप्रोपेन को किस प्रकार बनाया जाता है? इस अभिक्रिया की क्रियाविधि लिखिए।

**11.27** द्वितीयक अथवा तृतीयक ऐल्कोहॉलों के अम्लीय निर्जलन द्वारा ईथरों को बनाने की विधि उपयुक्त नहीं है। कारण बताइए।

**11.28** हाइड्रोजन आयोडाइड की निम्नलिखित के साथ अभिक्रिया के लिए समीकरण लिखिए–

(i) 1-प्रोपॉक्सीप्रोपेन (ii) मेथॉक्सीबेन्जीन तथा (iii) बेन्ज़िल एथिल ईथर

**11.29** ऐरिल ऐल्किल ईथरों में निम्न तथ्यों की व्याख्या कीजिए–

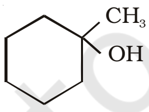
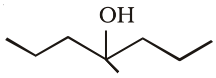
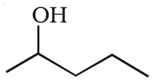
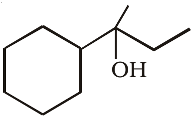
(i) ऐल्कॉक्सी समूह बेन्जीन वलय को इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन के प्रति सक्रियित करता है, तथा
(ii) यह प्रवेश करने वाले प्रतिस्थापियों को बेन्जीन वलय की *ऑर्थो* एवं *पैरा* स्थितियों की ओर निर्दिष्ट करता है।

**11.30** मेथॉक्सीमेथेन की HI के साथ अभिक्रिया की क्रियाविधि लिखिए।

**11.31** निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए समीकरण लिखिए–

(i) फ्रीडेल-क्राफ्ट अभिक्रिया–ऐनिसोल का ऐल्किलन
(ii) ऐनिसोल का नाइट्रोकरण
(iii) एथेनॉइक अम्ल माध्यम में ऐनिसोल का ब्रोमीनन
(iv) ऐनिसोल का फ्रीडेल-क्राफ्ट ऐसीटिलन।

**11.32** उपयुक्त ऐल्कीनों से आप निम्नलिखित ऐल्कोहॉलों का संश्लेषण कैसे करेंगे?

(i)  (ii)  (iii)  (iv) 

**11.33** 3-मेथिलब्यूटेन-2-ऑल को HBr से अभिकृत कराने पर निम्नलिखित अभिक्रिया होती है—

$$CH_3-CH(CH_3)-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow{HBr} CH_3-C(Br)(CH_3)-CH_2-CH_3$$

इस अभिक्रिया की क्रियाविधि दीजिए।

(संकेत– चरण II में प्राप्त द्वितीयक कार्बोकैटायन हाइड्राइड आयन विचलन के कारण पुनर्विन्यासित होकर स्थायी तृतीयक कार्बोकैटायन बनाते हैं।)

not to be republished © NCERT

## कुछ पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर

**11.1** प्राथमिक ऐल्कोहॉल (i) (ii) (iii)

द्वितीयक ऐल्कोहॉल (iv) तथा (v)

तृतीयक ऐल्कोहॉल (vi)

**11.2** ऐलिलिक ऐल्कोहॉल (ii) तथा (vi)

**11.3** (i) 4-क्लोरो-3-एथिल-2-(1-मेथिल एथिल)-ब्यूटेन-1-ऑल

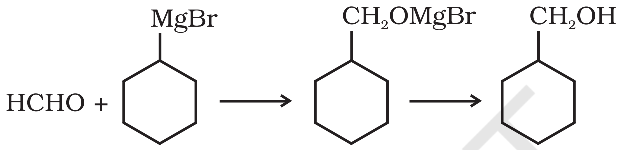
(ii) 2, 5-डाइमेथिलहेक्सेन-1,3-डाइऑल

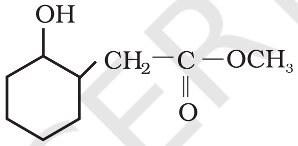
(iii) 3-ब्रोमोसाइक्लोहेक्सेनऑल

(iv) हेक्स-1-ईन-3-ऑल

(v) 2-ब्रोमो-3-मेथिलब्यूट-2-ईन-1-ऑल

**11.4** (i) $CH_3-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-MgBr + HCHO \longrightarrow CH_3-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-\overset{\substack{OMgBr\\ |}}{CH_2} \xrightarrow{H_2O} CH_3-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-CH_2OH + Mg(OH)Br$

(ii) 


**11.5** (i) $CH_3-\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}-CH_3$ (ii) 

(iii) $CH_3-CH_2-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-CH_2OH$

**11.7** (i) 1-मेथिलसाइक्लोहेक्सीन

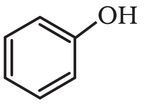
(ii) ब्यूट-1-ईन एवं ब्यूट-2-ईन का मिश्रण बनता है जिसमें ब्यूट-2-ईन मुख्य उत्पाद होती है क्योंकि पुनर्विन्यास द्वारा सेकेंड्री कार्बोकैटायन बनता है।

**11.10** $CH_3-CH_2-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{Na} CH_3-CH_2-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-ONa$

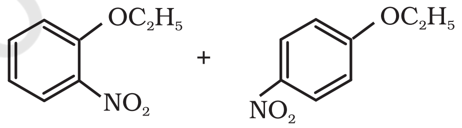
$C_2H_5OH \xrightarrow{HBr} C_2H_5Br$

$CH_3-CH_2-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-ONa + C_2H_5Br \longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-OC_2H_5$

2-एथॉक्सी-3-मेथिलपेन्टेन

**11.11** (ii) **11.12** (i) $CH_3CH_2CH_2Br + CH_3Br$ (ii) 

$+ \quad C_2H_5Br$

(iii) 


(iv) $(CH_3)_3C-I + C_2H_5OH$

© NCERT not to be republished

12088CH12

# एकक 12

# ऐल्डिहाइड, कीटोन एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल

## उद्देश्य

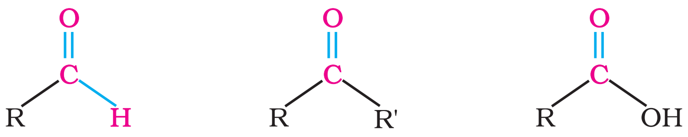
इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप –

- ऐल्डिहाइडों, कीटोनों एवं कार्बोक्सिलिक अम्लों के साधारण व IUPAC नाम लिख सकेंगे।
- कार्बोनिल व कार्बोक्सिलिक समूह युक्त यौगिकों की संरचना लिख सकेंगे।
- उपरोक्त वर्गों के यौगिकों के विरचन की महत्वपूर्ण विधियों एवं अभिक्रियाओं का वर्णन कर सकेंगे।
- ऐल्डिहाइडों, कीटोनों एवं कार्बोक्सिलिक अम्लों के भौतिक गुणधर्मो, रासायनिक अभिक्रियाशीलता और संरचनाओं के मध्य परस्पर संबंध स्थपित कर सकेंगे।
- ऐल्डिहाइडों व कीटोनों की कुछ चयनित अभिक्रियाओं की क्रियाविधि को समझा सकेंगे।
- कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता को प्रभावित करने वाले कारकों तथा उनकी अभिक्रियाओं को समझ सकेंगे।
- ऐल्डिहाइडों, कीटोनों एवं कार्बोक्सिलिक अम्लों के उपयोगों का वर्णन कर सकेंगे।

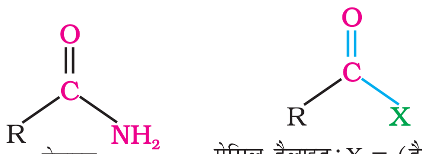
*कार्बनिक रसायन में कार्बोनिल यौगिकों का अत्यधिक महत्व है। यह वस्त्रों, सुगन्धों, प्लास्टिकों तथा औषधों के संघटक होते हैं।*

पिछले एकक में आपने ऐसे कार्बनिक यौगिकों का अध्ययन किया है, जिनमें प्रकार्यात्मक समूह में कार्बन तथा ऑक्सीजन परमाणु के मध्य एकल आबंध पाया जाता है। इस एकक में आप ऐसे कार्बनिक यौगिकों के बारे में अध्ययन करेंगे जिनमें प्रकार्यात्मक समूह में कार्बन तथा ऑक्सीजन के मध्य द्विआबंध (>C=O) होता है जिसे कार्बोनिल समूह कहते हैं। यह कार्बनिक रसायन का एक महत्वपूर्ण प्रकार्यात्मक समूह है।

ऐल्डिहाइडों में कार्बोनिल समूह कार्बन व हाइड्रोजन से, जबकि कीटोनों में यह दो कार्बन परमाणुओं से आबंधित रहता है। कार्बोनिल यौगिक जिनमें कार्बोनिल समूह का कार्बन, हाइड्रोजन या कार्बन तथा हाइड्राक्सी माइटी (–OH) की ऑक्सीजन से आबंधित रहता है, कार्बोक्सिलिक अम्ल कहलाते हैं जबकि वे यौगिक जिनमें कार्बोनिल समूह का कार्बन, हाइड्रोजन या कार्बन तथा $-NH_2$ माइटी के नाइट्रोजन अथवा किसी हैलोजन से जुड़ा रहता है, क्रमशः एमाइड व ऐसिल हैलाइड कहलाते हैं। एस्टर और एनहाइड्राइड कार्बोक्सिलिक अम्लों के व्युत्पन्न होते हैं। इन वर्गों के यौगिकों के सामान्य सूत्र नीचे दिए गए हैं—

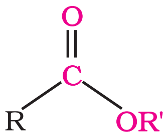


ऐल्डिहाइड    कीटोन    कार्बोक्सिलिक अम्ल

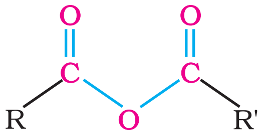


ऐमाइड    ऐसिल हैलाइड; X = (हैलोजन)

© NCERT not to be republished

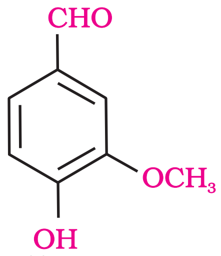


एस्टर

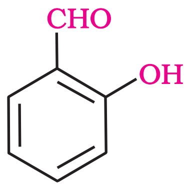


ऐसिड ऐनहाइड्राइड

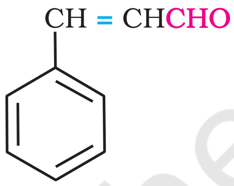
ऐल्डिहाइड, कीटोन एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल पौधों और जीवों में विस्तृत रूप से पाए जाते हैं। ये जीवों की जैव रासायनिक प्रक्रिया में महत्वपूर्ण योगदान देते हैं। ये प्रकृति में सुगंध व स्वाद प्रदान करते हैं। उदाहरणार्थ, वेनेलिन (बेनीला सेम से प्राप्त) सौलिसिल ऐल्डिहाइड (मेडोस्वीट से प्राप्त) तथा सिनेमैल्डिहाइड (दाल चीनी से प्राप्त) रुचिकर सुगंध देते हैं।



वेनेलिन



सैलिसिल ऐल्डिहाइड



सिनेमैल्डिहाइड

ये अनेक खाद्य उत्पादों व औषधों में सुगंध प्रदान करने के लिए प्रयुक्त होते हैं। इस वर्ग के कुछ यौगिकों का उत्पादन विलायक (ऐसीटोन) और आसंजी (चिपकने वाले) पदार्थ, पेंट, रेज़िन, सुगंध, प्लास्टिक, वस्त्र आदि बनाने के लिए किया जाता है।

## 12.1 कार्बोनिल यौगिकों का नामकरण एवं संरचना

### 12.1.1 नामपद्धति

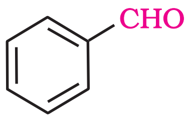
**(I) ऐल्डिहाइड एवं कीटोन**

ऐल्डिहाइड एवं कीटोन सरलतम और अत्यंत महत्वपूर्ण कार्बोनिल यौगिक हैं। ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों के नामकरण की दो पद्धतियाँ हैं–

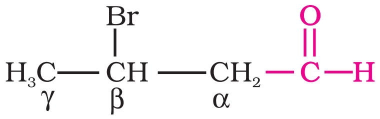
**(क) सामान्य नाम–** ऐल्डिहाइड एवं कीटोन प्राय: IUPAC नामपद्धति की अपेक्षा अपने सामान्य नामों से जाने जाते हैं। ऐल्डिहाइड के सामान्य नाम संगत कार्बोक्सिलिक अम्लों (खंड 12.6.1) के अंग्रेज़ी में लिखे सामान्य नामों के अंत में स्थित अनुलग्न इक के स्थान पर ऐल्डिहाइड अनुलग्न लगाकर प्राप्त करते हैं। साथ ही कार्बोक्सिलिक अम्ल या ऐल्डिहाइड के नाम में वास्तविक स्रोत का नाम लेटिन या ग्रीक में प्रतिबिंबित होता है। कार्बन श्रृंखला में प्रतिस्थापियों की स्थिति को ग्रीक अक्षरों $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, $\delta$, आदि से प्रदर्शित करते हैं। $\alpha$ उस कार्बन परमाणु को कहते हैं जो सीधे ऐल्डिहाइड समूह के कार्बन परमाणु से संलग्न होता है। तत्पश्चात् $\beta$ कार्बन तथा अन्य इसी क्रम में आगे चलते हैं। उदाहरणार्थ–

$CH_3CHO$

ऐसीटैल्डिहाइड



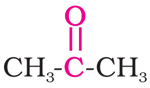
बेन्जैल्डिहाइड

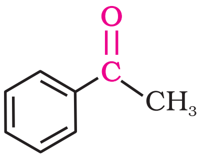


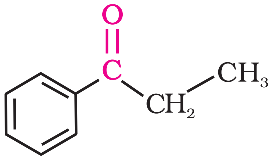
β-ब्रोमोब्यूटिरैल्डिहाइड

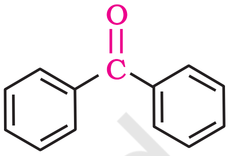
© NCERT not to be republished

कीटोनों के सामान्य नाम व्युत्पन्न करने के लिए कार्बोनिल समूह से जुड़े दो ऐल्किल या ऐरिल समूहों का नामकरण किया जाता है। प्रतिस्थापियों की स्थिति को ग्रीक अक्षरों $\alpha\,\alpha'$, $\beta\,\beta'$ आदि द्वारा प्रदर्शित करते हैं। $\alpha\,\alpha'$ कार्बन परमाणु वे होते हैं जो सीधे कार्बोनिल समूह ($>C=O$) से संलग्न होते हैं। कुछ कीटोनों के ऐतिहासिक सामान्य नाम होते हैं जैसे सरलतम डाइमेथिल कीटोन को ऐसीटोन कहते हैं। ऐल्किल फ़ेनिल कीटोन का नाम लिखने के लिए ऐसिल समूह के नाम को फ़ीनॉन शब्द के साथ पूर्वलग्न की तरह जोड़कर लिखा जाता है; उदाहरणार्थ–

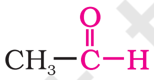

ऐसीटोन

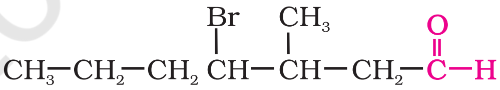

ऐसीटोफ़ीनॉन

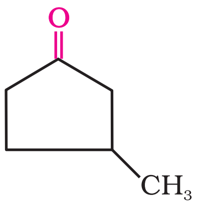

प्रोपिओफ़ीनॉन

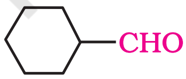

बेन्जोफ़ीनॉन

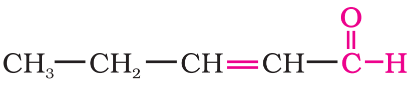
**(ख) आईयूपीएसी (IUPAC) नाम**— खुली शृंखला वाले एलिफैटिक ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों के IUPAC नाम प्राप्त करने के लिए संगत ऐल्केन के अंग्रेज़ी में लिखे नाम के अंत में स्थित इ (–e) के स्थान पर क्रमशः अल (– al) एवं ओन (– one) अनुलग्न लगाते हैं। ऐल्डिहाइडों में कार्बन की सबसे लंबी शृंखला का अंकन उस सिरे से शुरू किया जाता है जहाँ ऐल्डिहाइड समूह स्थित होता है जबकि कीटोनों में उस सिरे से अंकन करते हैं, जो कार्बोनिल समूह के निकट होता है। प्रतिस्थापियों को पूर्वलग्न के रूप में अंग्रेज़ी वर्णमाला के क्रमानुसार, कार्बन शृंखला में अंकों द्वारा स्थिति प्रदर्शित करते हुए लिखते हैं। चक्रीय कीटोनों पर भी यही नियम लागू होता है, जिनमें कार्बोनिल के कार्बन परमाणु की स्थिति की संख्या एक (1) होती है। जब ऐल्डिहाइड समूह वलय से संयुक्त होता है तो साइक्लोऐल्केन (चक्रीय ऐल्केन) का नाम लिखने के पश्चात् अनुलग्न कार्बैल्डिहाइड (Carbaldehyde) जोड़ देते हैं। वलय के कार्बन परमाणुओं का संख्यांकन उस कार्बन परमाणु से आरंभ करते हैं, जिससे ऐल्डिहाइड समूह संयुक्त होता है। सरलतम ऐरोमेटिक ऐल्डिहाइड, जिसमें ऐल्डिहाइड समूह बेन्जीन वलय पर स्थित होता है, का नाम बेन्ज़ीनकार्बैल्डिहाइड है। यद्यपि, IUPAC पद्धति द्वारा सामान्य नाम बेन्जैल्डिहाइड भी स्वीकृत है। अन्य प्रतिस्थापित ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइडों के नाम बेन्जैल्डिहाइड के व्युत्पन्न के रूप में दिए जाते हैं।

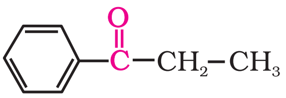

एथेनैल


4–ब्रोमो–3–मेथिलहेप्टेनैल

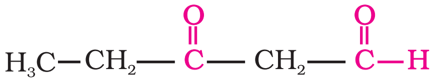

3–मेथिलसाइक्लोपेन्टेनॉन


साइक्लोहेक्सेनकार्बैल्डिहाइड

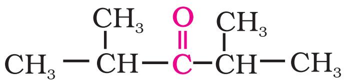

पेन्ट–2–ईनैल


1–फ़ेनिलप्रोपेन–1–ऑन

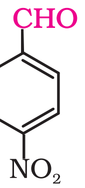
© NCERT not to be republished



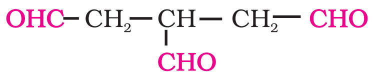
3-ऑक्सोपेन्टेनैल



2, 4-डाईमेथिलपेन्टेन-3-ऑन



4-नाइट्रोबेन्जैलडिहाइड अथवा
4-नाइट्रोबेन्जीनकार्बैल्डिहाइड

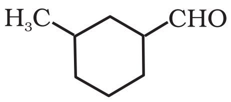
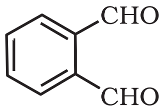
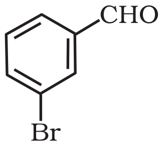
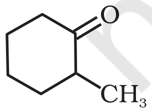


प्रोपेन-1,2,4-ट्राइकार्बैल्डिहाइड

**नोट** - सभी ऐल्डिहाइड समूहों के समान निरूपण हेतु यौगिक का नाम उक्त रूप से दिया जाता है।

**ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों के कुछ सामान्य एवं आईयूपीएसी (IUPAC) नामों को सारणी 12.1 में दिया गया है—**

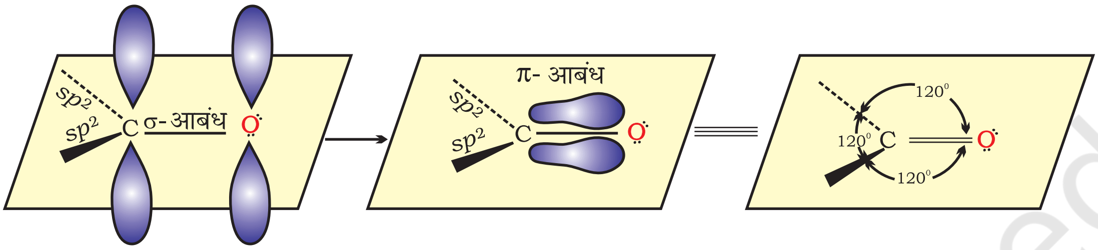
**सारणी 12.1— ऐल्डिहाइडों व कीटोनों के सामान्य और IUPAC नाम**

| संरचना | सामान्य नाम | आई.यू.पी.ए.सी. नाम |
|---|---|---|
| **ऐल्डिहाइड** | | |
| HCHO | फार्मेल्डिहाइड | मेथेनैल |
| $CH_3CHO$ | ऐसीटैल्डिहाइड | ऐथेनैल |
| $(CH_3)_2CHCHO$ | आइसोब्यूटिरऐल्डिहाइड | 2-मेथिलप्रोपेनैल |
|  | $\gamma$–मेथिलसाइक्लोहेक्सेनकार्बैल्डिहाइड | 3-मेथिलसाइक्लोहेक्सेनकार्बोल्डिहाइड |
| $CH_3CH(OCH_3)CHO$ | $\alpha$–मेथॉक्सीप्रोपिऑनैल्डिहाइड | 2-मेथॉक्सीप्रोपेनैल |
| $CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$ | वैलेरेल्डिहाइड | पेन्टेनैल |
| $CH_2$=CHCHO | ऐक्रोलीन | प्रोप-2-इनैल |
|  | थैलैल्डिहाइड | बेन्जीन-1, 2-डाइकार्बैल्डिहाइड |
|  | *m*-ब्रोमोबेन्जैल्डिहाइड | 3-ब्रोमोबेन्जैल्डिहाइड अथवा 3-ब्रोमोबेन्जीनकार्बैल्डिहाइड |
| **कीटोन** | | |
| $CH_3COCH_2CH_2CH_3$ | मेथिल-*n*-प्रोपिल कीटोन | पेन्टेन-2-ऑन |
| $(CH_3)_2CHCOCH(CH_3)_2$ | डाईआइसोप्रोपिल कीटोन | 2,4-डाइमेथिलपेन्टेन-3-ऑन |
|  | $\alpha$–मेथिलसाइक्लोहेक्सेनोन | 2-मेथिलसाइक्लोहेक्सेनोन |
| $(CH_3)_2C$=$CHCOCH_3$ | मेसिटिल ऑक्साइड | 4-मेथिलपेन्ट-3-ईन-2-ऑन |

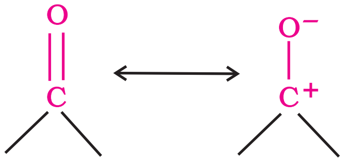
© NCERT not to be republished

### 12.1.2 कार्बोनिल समूह की संरचना

कार्बोनिल समूह में कार्बन परमाणु $sp^2$ संकरित अवस्था में होता है तथा तीन सिग्मा ($\sigma$) आबंध निर्मित करता है। कार्बन का चौथा संयोजकता इलेक्ट्रॉन कार्बन के असंकरित $p$-कक्षक में होता है तथा ऑक्सीजन के $p$-कक्षक के साथ अतिव्यापन करके एक $\pi$ आबंध बनाता है। इसके अतिरिक्त ऑक्सीजन परमाणु पर दो अनाबंधी इलेक्ट्रॉन युगल उपस्थित होते हैं। इस प्रकार कार्बोनिल समूह का कार्बन तथा इससे आबंधित तीन परमाणु एक ही तल में होते हैं एवं $\pi$ इलेक्ट्रॉन अभ्र इस तल के ऊपर एवं नीचे होता है। बंधक कोण लगभग 120° का होता है जैसा कि समतलीय त्रिकोणीय संरचना में अपेक्षित है (चित्र 12.1)।




*चित्र 12.1— कार्बोनिल समूह निर्माण का कक्षीय आरेख*




कार्बन की अपेक्षा ऑक्सीजन की विद्युतऋणात्मकता उच्च होने के कारण कार्बन–ऑक्सीजन द्विक् आबंध ध्रुवित हो जाता है। अतः कार्बोनिल समूह का कार्बन एक इलेक्ट्रॉनरागी (लूइस अम्ल) केंद्र और कार्बोनिल ऑक्सीजन एक नाभिकरागी (लूइस क्षारक) केंद्र होता है। कार्बोनिल यौगिकों में पर्याप्त द्विध्रुव आघूर्ण होता है और ये ईथर से अधिक ध्रुवीय होते हैं। कार्बोनिल समूह की उच्च ध्रुवता, अनुनाद के आधार पर समझाई जा सकती है, जिसमें एक उदासीन संरचना (क) एवं एक द्विध्रुव संरचना (ख) है जैसा कि चित्र में प्रदर्शित किया गया है।

#### पाठ्यनिहित प्रश्न

**12.1** निम्न यौगिकों की संरचना लिखिए–

(i) $\alpha$-मेथॉक्सीप्रोपिऑनऐल्डिहाइड (ii) 3-हाइड्रॉक्सीब्यूटेनैल

(iii) 2-हाइड्रॉक्सीसाइक्लोपेन्टेन कार्बैल्डिहाइड (iv) 4-ऑक्सोपेन्टेनैल

(v) डाइ-द्वितीयकब्यूटिल कीटोन (vi) 4-क्लोरोऐसीटोफीनॉन

## 12.2 ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों का विरचन

ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों के विरचन की कुछ महत्वपूर्ण विधियाँ इस प्रकार हैं–

### 12.2.1 ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों का विरचन

1. **ऐल्कोहॉलों के ऑक्सीकरण से**
   सामान्यतः ऐल्डिहाइड एवं कीटोन क्रमशः प्राथमिक व द्वितीयक ऐल्कोहॉलों के ऑक्सीकरण से बनाए जाते हैं (एकक 11, कक्षा XII)।

2. **ऐल्कोहॉलों के विहाइड्रोजनन से**
   यह विधि वाष्पशील ऐल्कोहॉलों के लिए उचित होती है तथा यह एक औद्योगिक अनुप्रयोग की विधि है। इस विधि में ऐल्कोहॉल के वाष्प को तप्त भारी–धातु उत्प्रेरक (सिल्वर अथवा कॉपर) के ऊपर से प्रवाहित करते हैं, जिसके फलस्वरूप प्राथमिक व द्वितीयक ऐल्कोहॉल क्रमशः ऐल्डिहाइड व कीटोन देते हैं (एकक 11 कक्षा XII)।

3. **हाइड्रोकार्बन से**

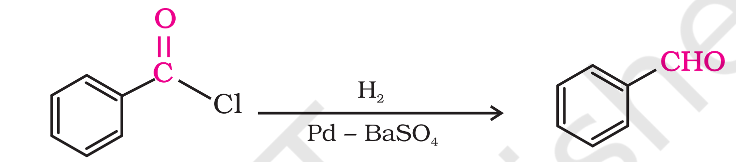
(i) **ऐल्कीनों के ओज़ोनी अपघटन से**– जैसा कि हम जानते हैं ऐल्कीनों के ओज़ोनी अपघटन के पश्चात् प्राप्त उत्पाद की ज़िंक धूल व जल के साथ अभिक्रिया के द्वारा ऐल्डिहाइड या कीटोन अथवा दोनों का मिश्रण प्राप्त होता है, जो ऐल्कीन में उपस्थित प्रतिस्थापन के प्रकार पर निर्भर करता है। (एकक 13, कक्षा XI)

(ii) **ऐल्काइनों के जलयोजन से**– $H_2SO_4$ एवं $HgSO_4$ की उपस्थिति में एथाइन में जलयोजन द्वारा ऐसीटैल्डिहाइड प्राप्त होता है। अन्य सभी ऐल्काइनें इस अभिक्रिया द्वारा कीटोन प्रदान करती हैं (एकक 13, कक्षा XI)।

## 12.2.2 ऐल्डिहाइडों का विरचन

1. **ऐसिल क्लोराइड से (अम्ल क्लोराइड)**

ऐसिल क्लोराइड (अम्ल क्लोराइड) के बेरियम सल्फेट पर अवलंबित पैलेडियम उत्प्रेरक पर हाइड्रोजनन से ऐल्डिहाइड प्राप्त होते हैं। इस अभिक्रिया को **रोज़ेनमुंड अपचयन** (Rosenmund Reduction) कहते हैं।




बेन्जॉयल क्लोराइड — बेन्जैल्डिहाइड

2. **नाइट्राइल एवं एस्टर से**

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उपस्थिति में नाइट्राइल स्टैनस क्लोराइड द्वारा संगत इमीन में अपचित हो जाते हैं। जो जलअपघटन करने पर संगत ऐल्डिहाइड देते हैं।

$$RCN + SnCl_2 + HCl \longrightarrow RCH = NH \xrightarrow{H_3\overset{+}{O}} RCHO$$

यह अभिक्रिया **स्टीफैन अभिक्रिया** (Stephen Reaction) कहलाती है।

वैकल्पिक अभिक्रिया में नाइट्राइल को डाइआइसोब्यूटिलऐलुमिनियम हाइड्राइड (DIBAL-H) द्वारा चयनित अपचयन से इमीन में बदल लेते हैं एवं तत्पश्चात् इसके जलअपघटन से ऐल्डिहाइड प्राप्त हो जाता है।

$$RCN \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ AlH(i\text{-}Bu)_2} R\text{-}CHO$$

$$CH_3\text{–}CH{=}CH\text{-}CH_2CH_2\text{-}CN \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ AlH(i\text{-}Bu)_2} CH_3\text{–}CH{=}CH\text{-}CH_2CH_2\text{-}CHO$$

इसी प्रकार से एस्टर भी DIBAL–H द्वारा ऐल्डिहाइड में अपचित हो जाते हैं।

$$CH_3(CH_2)_9 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - OC_2H_5 \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ DIBAL\text{-}H} CH_3(CH_2)_9 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - H$$

3. **हाइड्रोकार्बन से**

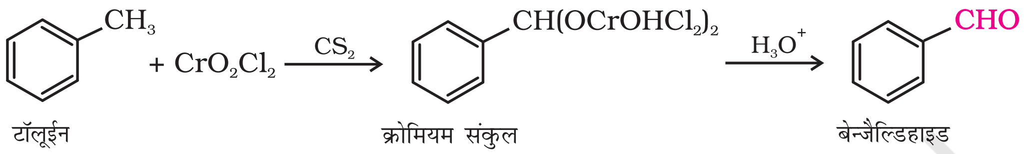
ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड (बेन्ज़ैल्डिहाइड व इसके व्युत्पन्न) ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन द्वारा निम्न प्रकार से बनाए जाते हैं–

(i) **मेथिल बेन्ज़ीन के ऑक्सीकरण द्वारा**– प्रबल ऑक्सीकरण कर्मक टॉलूईन व इसके व्युत्पन्नों को बेन्ज़ोइक अम्ल में ऑक्सीकृत कर देते हैं। इस ऑक्सीकरण

© NCERT not to be republished

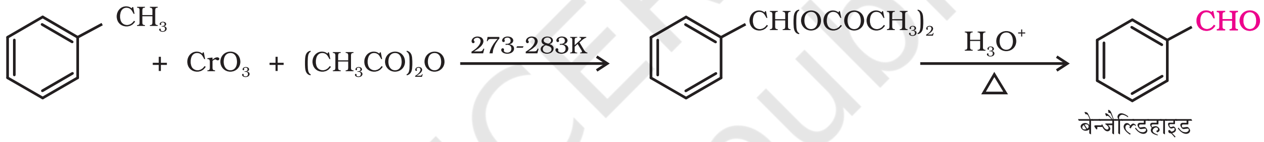
को उपयुक्त अभिकर्मकों द्वारा ऐल्डिहाइड चरण में ही रोकना संभव है। यह मेथिल समूह को एक मध्यवर्ती में परिवर्तित कर देते हैं जिसे पुनः ऑक्सीकृत करना कठिन होता है। इसके लिए निम्न विधियों का उपयोग किया जाता है–

**( क )** **क्रोमिल क्लोराइड के उपयोग से—** क्रोमिल क्लोराइड ($CrO_2Cl_2$) मेथिल समूह को एक क्रोमियम संकुल में ऑक्सीकृत कर देता है जो जल अपघटन द्वारा संगत बेन्जैल्डिहाइड बनाता है।

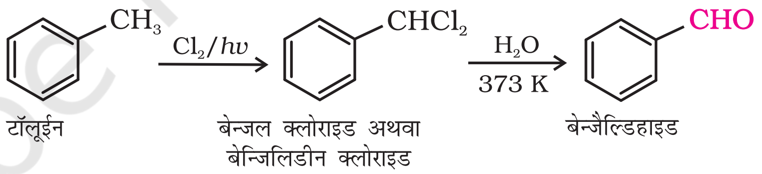



यह अभिक्रिया **ईटार्ड अभिक्रिया** (Etard Reaction) कहलाती है।

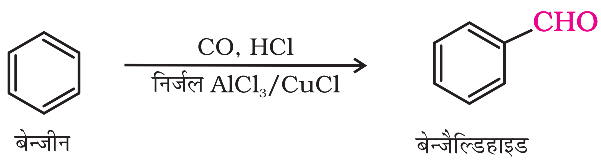
**( ख )** **क्रोमिक ऑक्साइड के उपयोग से ( $CrO_3$ )—** टॉलूईन या प्रतिस्थापित टॉलूईन को ऐसीटिक एनहाइड्राइड में क्रोमिक ऑक्साइड के साथ अभिकृत कराने पर बेन्जिलिडीन डाइऐसीटेट प्राप्त होता है। बेन्जिलिडीन डाइऐसीटेट जलीय अम्ल के साथ जल अपघटित होकर संगत बेन्जैल्डिहाइड बनाता है।




**( ii ) पार्श्व शृंखला के क्लोरीनन के पश्चात् जल अपघटन—** टॉलूईन पार्श्व शृंखला क्लोरीनन द्वारा बेन्जल क्लोराइड देती है, जो जल अपघटन द्वारा बेन्जैल्डिहाइड बनाता है। यह बेन्जैल्डिहाइड के औद्योगिक उत्पादन की विधि है।




**( iii ) गाटरमान-कॉख अभिक्रिया से—** जब बेन्जीन या इसके व्युत्पन्न निर्जल ऐलुमिनियम क्लोराइड या क्यूप्रस क्लोराइड की उपस्थिति में कार्बन मोनोऑक्साइड और हाइड्रोजन क्लोराइड के साथ क्रिया करते हैं, तो बेन्जैल्डिहाइड या प्रतिस्थापित बेन्जैल्डिहाइड प्राप्त होते हैं।




यह अभिक्रिया **गाटरमान-कॉख अभिक्रिया ( Gatterman-Koch Reaction )** कहलाती हैं।

© NCERT not to be republished

## 12.2.3 कीटोनों का विरचन

**1. ऐसिल क्लोराइड से**

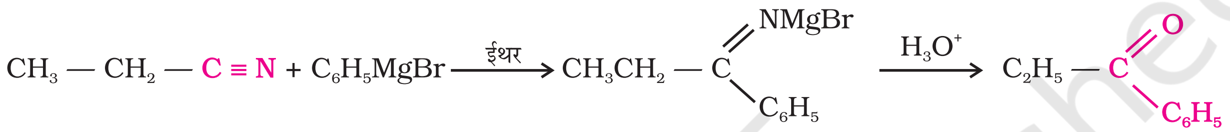
ग्रीन्यार अभिकर्मक तथा कैडमियम क्लोराइड की अभिक्रिया से प्राप्त डाइऐल्किलकैडमियम की ऐसिल क्लोराइड से अभिक्रिया कराने पर कीटोन प्राप्त होते हैं।

$$2\,R-Mg-X \quad + \quad CdCl_2 \longrightarrow R_2Cd \quad + \quad 2Mg(X)Cl$$

$$2\,R'-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl \quad + \quad R_2Cd \longrightarrow 2\,R'-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R \quad + \quad CdCl_2$$

**2. नाइट्राइल से**

नाइट्राइल व ग्रीन्यार अभिकर्मक की क्रिया से प्राप्त उत्पाद का जल अपघटन कराने से कीटोन प्राप्त होते हैं।




प्रोपिओफीनॉन
(1-फेनिलप्रोपेनोन)

**3. बेन्जीन या प्रतिस्थापित बेन्जीन से–** निर्जल ऐलुमिनियम क्लोराइड की उपस्थिति में बेन्जीन या प्रतिस्थापित बेन्जीन, अम्ल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया कर संगत कीटोन देते हैं। यह अभिक्रिया **फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐसीटिलन अभिक्रिया** (Friedal-Craft's Acylation reaction) कहलाती हैं।

**उदाहरण 12.1** निम्नलिखित रूपांतरणों को करने के लिए अभिकिर्मकों के नाम बताइए–

(i) हेक्सेन-1-ऑल से हेक्सेनैल

(ii) साइक्लोहेक्सेनॉल से साइक्लोहेक्सेनोन

(iii) *p*-फ्लुओरोटॉलुईन से *p*-फ्लुओरोबेन्ज़ैल्डिहाइड

(iv) ऐथेन नाइट्राइल से ऐथेनैल

(v) ऐलिल ऐल्कोहॉल से प्रोपिनैल

(vi) ब्यूट-2-ईन से ऐथेनैल

**हल**

(i) $C_5H_5NH^+CrO_3Cl^-$ (PCC)

(ii) एन्हाइड्रस $CrO_3$

(iii) $CrO_3(CH_3CO)_2$ की उपस्थिति में / 1. $CrO_2Cl_2$ 2. HOH

(iv) डाईआइसोब्युटिलऐलुमिनियमहाइड्राइड (DIBAL-H)

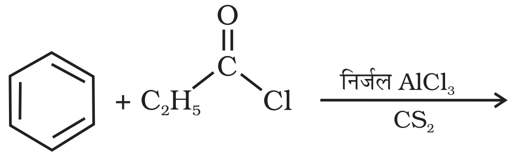
(v) पीसीसी

(vi) $O_3/H_2O$-ज़िंक धूल

© NCERT not to be republished

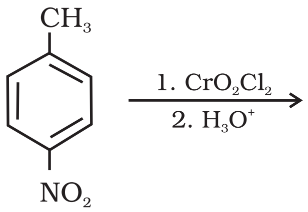
## पाठ्यनिहित प्रश्न

**12.2** निम्न अभिक्रियाओं के उत्पादों की संरचना लिखिए–

(i) 

(ii) $(C_6H_5CH_2)_2Cd + 2\ CH_3COCl \longrightarrow$

(iii) $H_3C - C \equiv C - H \xrightarrow{Hg^{2+},\ H_2SO_4}$

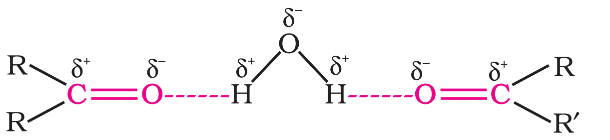
(iv) 

## 12.3 भौतिक गुणधर्म

कक्ष ताप पर मेथेनैल गैस के रूप में होती है, एथेनैल एक वाष्पशील द्रव है। अन्य ऐल्डिहाइड एवं कीटोन कक्ष तापक्रम पर द्रव या ठोस होते हैं। ऐल्डिहाइडों व कीटोनों के क्वथनांक समतुल्य आण्विक द्रव्यमान वाले हाइड्रोकार्बनों और ईथरों से अधिक होते हैं। यह ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों में द्विध्रुव – द्विध्रुव आकर्षण के फलस्वरूप उत्पन्न दुर्बल आण्विक संगुणन के कारण होते हैं। इनके क्वथनांक भी समतुल्य आण्विक द्रव्यमान वाले ऐल्कोहॉलों से अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंध अनुपस्थित होने के कारण कम होते हैं। निम्न यौगिकों को, जिनका आण्विक द्रव्यमान 58 और 60 है, क्वथनांकों के बढ़ते क्रम में रखा गया है।

| | क्वथनांक (K) | आण्विक द्रव्यमान |
|---|---|---|
| n-ब्यूटेन | 273 | 58 |
| मेथॉक्सीएथेन | 281 | 60 |
| प्रोपेनैल | 322 | 58 |
| ऐसीटोन | 329 | 58 |
| प्रोपेन-1-ऑल | 370 | 60 |

ऐल्डिहाइडों व कीटोनों के निम्नतर सदस्य जैसे मेथेनैल, एथेनैल एवं प्रोपेनोन जल के साथ हाइड्रोजन आबंध बनाने के कारण प्रत्येक अनुपात में जल में मिश्रणीय होते हैं।



परंतु जैसे-जैसे ऐल्किल शृंखला की लंबाई बढ़ती है, इनकी घुलनशीलता तेज़ी से घटती जाती है। सभी ऐल्डिहाइड व कीटोन सभी कार्बनिक विलायकों जैसे— बेन्जीन, ईथर, मेथेनॉल, क्लोरोफॉर्म इत्यादि में सुगमतापूर्वक घुलनशील होते हैं। निम्नतर ऐल्डिहाइड में तीक्ष्ण गंध होती हैं। जैसे-जैसे अणुओं का आकार बढ़ता जाता है गंध कम तीक्ष्ण होती जाती है तथा सुगंध बढ़ती जाती है। वास्तव में प्रकृति में पाए जाने वाले अनेक ऐल्डिहाइडों व कीटोनों का उपयोग सुगंध व सुरुचि कर्मकों के सम्मिश्रण में किया जाता है।

© NCERT not to be republished

**उदाहरण 12.2** निम्नलिखित यौगिकों को क्वथनांकों के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए—

$CH_3CH_2CH_2CHO$, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$, $H_5C_2$-O-$C_2H_5$, $CH_3CH_2CH_2CH_3$

**हल** यौगिकों के आण्विक द्रव्यमान 72 से 74 के परास में हैं। क्योंकि केवल ब्यूटेन-1-ऑल ही अत्यधिक अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंधन के कारण संगुणित द्रव है, इसलिए इसका क्वथनांक सबसे अधिक होगा। ब्यूटेनैल, एथॉक्सीएथेन से अधिक ध्रुवीय है अतः ब्यूटेनैल में अंतराआण्विक द्विध्रुव आकर्षण प्रबल होता है। *n*-पेन्टेन में केवल दुर्बल **वांडरवाल्स बल** होते हैं, अतः दिए गए यौगिकों के क्वथनांक बढ़ते क्रम में इस प्रकार होंगे—

$CH_3CH_2CH_2CH_3 < H_5C_2\text{-O-}C_2H_5 < CH_3CH_2CH_2CHO < CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

**पाठ्यनिहित प्रश्न**

**12.3** निम्नलिखित यौगिकों को उनके क्वथनांकों के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

$CH_3CHO$, $CH_3CH_2OH$, $CH_3OCH_3$, $CH_3CH_2CH_3$

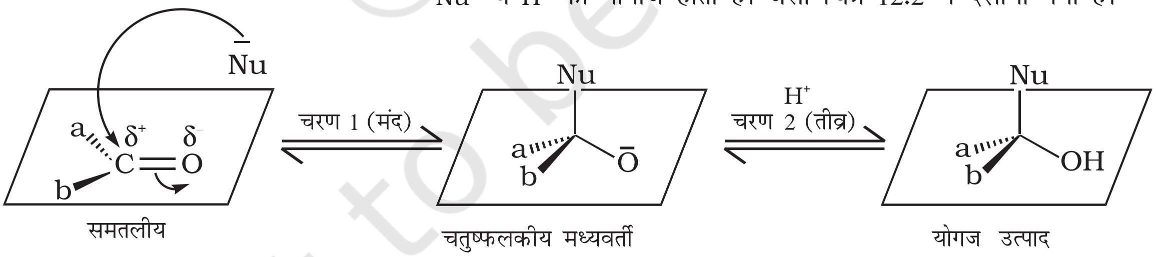
## 12.4 रासायनिक अभिक्रियाएँ

ऐल्डिहाइड एवं कीटोन, दोनों में कार्बोनिल क्रियात्मक समूह विद्यमान हैं अतः ये एक समान रासायनिक अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करते हैं।

**1. नाभिकरागी योगज अभिक्रिया**

ऐल्कीनों में जैसी इलेक्ट्रॉनरागी योगज अभिक्रियाएँ देखी जाती हैं (देखें एकक 13, कक्षा XI), उसके विपरीत ऐल्डिहाइड व कीटोन नाभिकरागी योगज अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करते हैं।

**(i) नाभिकरागी योगज अभिक्रियाओं की क्रियाविधि—** नाभिकरागी ध्रुवीय कार्बोनिल समूह के इलेक्ट्रॉनरागी कार्बन पर उस दिशा से आक्रमण करता है जो कार्बोनिल कार्बन के $sp^2$ संकरित कक्षकों के तल के लगभग लंब पर होती है (चित्र 12.2)। इस प्रक्रिया में कार्बन की संकरण अवस्था $sp^2$ से $sp^3$ हो जाती है तथा चतुष्फलकीय ऐल्कॉक्साइड मध्यवर्ती बनता है। यह मध्यवर्ती अभिक्रिया माध्यम से एक प्रोटॉन प्राप्त करके विद्युत् उदासीन उत्पाद देता है। कुल परिणाम कार्बन-ऑक्सीजन द्विक आबंध पर $Nu^-$ व $H^+$ का योगाज होता है। जैसा चित्र 12.2 में दर्शाया गया है।




*चित्र 12.2– कार्बोनिल कार्बन पर नाभिकरागी आक्रमण*

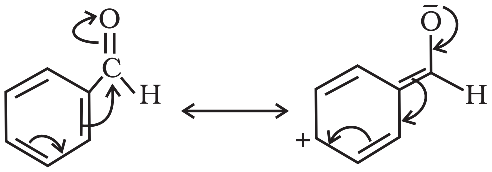
**(ii) अभिक्रियाशीलता—** इलेक्ट्रॉनिक व त्रिविम प्रभावों के कारण नाभिकरागी योगज अभिक्रियाओं में ऐल्डिहाइड कीटोनों की अपेक्षा अधिक अभिक्रियाशील होते हैं। त्रिविम रूप से नाभिकरागी के कार्बोनिल कार्बन तक पहुँचने में कीटोनों में उपस्थित दो सापेक्षिक बड़े प्रतिस्थापी समूह ऐल्डिहाइडों की अपेक्षा अधिक बाधा उत्पन्न करते हैं, जिनमें केवल एक ही ऐसा प्रतिस्थापी उपस्थित होता है। इलेक्ट्रॉनिक रूप से ऐल्डिहाइड कीटोन से ज़्यादा क्रियाशील होते हैं, क्योंकि कीटोन में उपस्थित दो ऐल्किल समूह कार्बोनिल कार्बन की इलेक्ट्रॉनरागी प्रकृति को ऐल्डिहाइड की तुलना में कम कर देते हैं।



© NCERT not to be republished

**उदाहरण 12.3** नाभिकरागी योगज अभिक्रिया में बेन्जैल्डिहाइड प्रोपेनैल से कम अभिक्रियाशील होगा अथवा अधिक, आप क्या अपेक्षा करेंगे? अपने उत्तर की व्याख्या कीजिए।

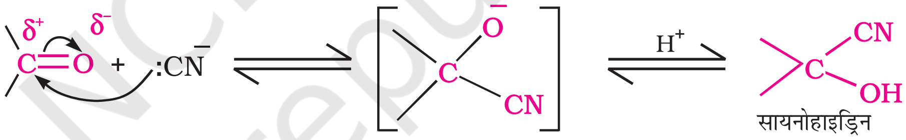
**हल** बेन्जैल्डिहाइड में कार्बोनिल समूह का कार्बन परमाणु प्रोपेनैल के कार्बोनिल समूह के कार्बन की तुलना में कम इलेक्ट्रॉनरागी होता है। बेन्जैल्डिहाइड में अनुनाद के कारण कार्बोनिल समूह की ध्रुवता कम हो जाती है, जैसा कि चित्र में दिखाया गया है अतः यह प्रोपेनल से कम अभिक्रियाशील होता है।




**(iii) नाभिकरागी योगज और नाभिकरागी योगज-विलोपन अभिक्रियाओं के कुछ महत्वपूर्ण उदाहरण–**

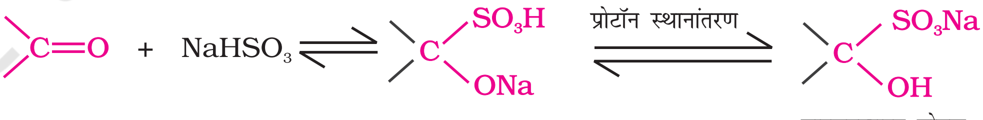
**(क) हाइड्रोजन सायनाइड (HCN) का संयोजन—** ऐल्डिहाइड व कीटोन हाइड्रोजन सायनाइड से (HCN) अभिकृत होकर संगत सायनोहाइड्रिन देते हैं। शुद्ध HCN के साथ यह अभिक्रिया बहुत धीमी होती है; अतः यह क्षार द्वारा उत्प्रेरित की जाती है और जनित सायनाइड आयन प्रबल नाभिकस्नेही ($CN^-$) कार्बोनिल यौगिकों पर संयोजित होकर संगत सायनोहाइड्रिन देते हैं। सायनोहाइड्रिन उपयोगी संश्लेषित मध्यवर्ती होते हैं।

$$HCN + \overline{O}H \rightleftharpoons :\overline{C}N + H_2O$$




चतुष्फलकीय मध्यवर्ती सायनोहाइड्रिन

**(ख) सोडियम बाइसल्फाइड का संयोजन—** ऐल्डिहाइड एवं कीटोन सोडियम हाइड्रोजन सल्फाइट के साथ संयुक्त होकर योगज उत्पाद देते हैं। त्रिविमीय प्रभाव के कारण साम्यावस्था की स्थिति अधिकांश ऐल्डिहाइडों के लिए दाईं ओर तथा अधिकतर कीटोनों के लिए बाईं ओर होती है। हाइड्रोजन सल्फाइट योगज उत्पाद जल में अविलेय होता है, जो तनु खनिज अम्लों अथवा क्षार के साथ अभिक्रिया कर पुनः मूल कार्बोनिल यौगिकों में परिवर्तित किया जा सकता है। इसलिए यह ऐल्डिहाइडों के पृथक्करण व परिष्करण के लिए उपयोगी होते हैं।

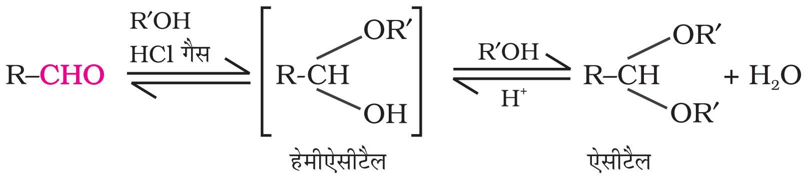



बाइसल्फाइट योगज यौगिक (क्रिस्टलीय)

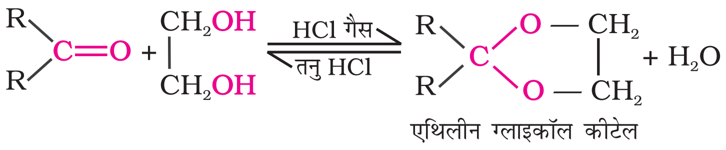
**(ग) ग्रिन्यार अभिकर्मकों का संयोजन** (देखिए एकक 11, कक्षा XII)

**(घ) ऐल्कोहॉलों का संयोजन—** ऐल्डिहाइड, मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉल की एक तुल्यांक मात्रा के साथ शुष्क हाइड्रोजन क्लोराइड की उपस्थिति में अभिक्रिया कर

© NCERT not to be republished



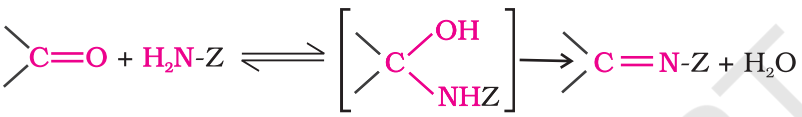

ऐल्कॉक्सी ऐल्कोहॉल मध्यवर्ती बनाते हैं, जिन्हें हेमीऐसीटैल कहते हैं। यह पुन: एक मोल ऐल्कोहॉल से अभिक्रिया कर *जैम*-डाइऐल्कॉक्सी यौगिक बनाते हैं, जिन्हें ऐसीटैल कहते हैं, जैसा कि नीचे दर्शाया गया है।




कीटोन इन्हीं अभिक्रिया परिस्थितियों में एथिलीन ग्लाइकॉल के साथ अभिक्रिया करके चक्रीय उत्पाद बनाते हैं, जिसे एथिलीन ग्लाइकॉल कीटेल कहते हैं।

शुष्क हाइड्रोजन क्लोराइड कार्बोनिल समूह की ऑक्सीजन को प्रोटॉनीकृत करती है, जिससे कार्बोनिल समूह की इलेक्ट्रॉनरागी प्रवृत्ति बढ़ती है जो एथिलीन ग्लाइकॉल पर नाभिकरागी आक्रमण को सरल बनाती है। ऐसीटैल व कीटेल जलीय खनिज अम्लों के साथ जलअपघटित होकर क्रमश: संगत ऐल्डिहाइड व कीटोन देते हैं।

( च ) **अमोनिया व इसके व्युत्पन्नों का संयोजन–** अमोनिया व इसके व्युत्पन्न $H_2N–Z$ जैसे नाभिकरागी ऐल्डिहाइड व कीटोन के कार्बोनिल समूह पर जुड़ते हैं। यह अभिक्रिया उत्क्रमणीय होती है तथा अम्ल से उत्प्रेरित होती है। मध्यवर्ती के द्रुत निर्जलीकरण द्वारा >C = N-Z बनने के कारण साम्यावस्था उत्पाद को बनाने में सहायक होती है।




Z= ऐल्किल, ऐरिल, OH, $NH_2$, $C_6H_5NH$, $NHCONH_2$, आदि।

सारणी 12.2– ऐल्डिहाइडों व कीटोनों (>C=N–Z)– के कुछ N- प्रतिस्थापित व्युत्पन्न

| Z | अभिकर्मक का नाम | कार्बोनिल व्युत्पन्न | उत्पाद |
|---|---|---|---|
| —H | अमोनिया | >C=NH | इमीन |
| —R | ऐमीन | >C=NR | प्रतिस्थापित इमीन (शिफ क्षारक) |
| —OH | हाइड्रॉक्सिल एमीन | >C=N-OH | ऑक्सिम |
| $—NH_2$ | हाइड्रैज़ीन | $>C=N-NH_2$ | हाइड्रैज़ोन |
| $—HN—C_6H_5$ | फ़ेनिल हाइड्रैज़ीन | $>C=N-NH—C_6H_5$ | फेनिलहाइड्रैज़ोन |
| $—HN—C_6H_3(NO_2)_2$ (2-$O_2N$, 4-$NO_2$) | 2,4-डाईनाइट्रोफ़ेनिल हाइड्रैज़ीन (2,4-DNP)* | $>C=N-NH—C_6H_3(NO_2)_2$ (2-$O_2N$, 4-$NO_2$) | 2,4 डाईनाइट्रो-फ़ेनिलहाइड्रैज़ोन |
| $—NH—\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}—NH_2$ | सेमीकार्बेज़ाइड | $>C=N-NH—\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}—NH_2$ | सेमीकार्बेज़ोन |

* 2,4-DNP व्युत्पन्न पीले, नारंगी या लाल ठोस होते हैं, जो ऐल्डिहाइड व कीटोन के अभिलक्षणन में उपयोगी हैं।

© NCERT not to be republished

**2. अपचयन**

**( i ) ऐक्लोहॉलों में अपचयन—** सोडियम बोरोहाइड्राइड ($NaBH_4$) अथवा लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड ($LiAlH_4$) या उत्प्रेरकी हाइड्रोजनन द्वारा ऐल्डिहाइड व कीटोन अपचित होकर क्रमश: प्राथमिक तथा द्वितीयक ऐल्कोहॉल देते हैं (एकक II, कक्षा XII)।

**( ii ) हाइड्रोकार्बनों में अपचयन—** ऐल्डिहाइड एवं कीटोनों का कार्बोनिल समूह अमलगमित जिंक एवं सांद्र हाइड्रॉक्लोरिक अम्ल द्वारा अभिक्रिया से, **( क्लीमेन्सन अपचयन )** या हाइड्रैज़ीन के साथ अभिक्रिया करने के बाद, ऐथिलीन ग्लाइकॉल जैसे उच्च क्वथनांक वाले विलायक में सोडियम या पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गरम करने पर $-CH_2$ समूह में परिवर्तित हो जाता है **( वोल्फ-किश्नर अपचयन )**।

$$>C=O \xrightarrow[HCl]{Zn\text{-}Hg} >CH_2 + H_2O$$ (क्लीमेंसन अपचयन)

$$>C=O \xrightarrow[-H_2O]{NH_2NH_2} >C=NNH_2 \xrightarrow[\text{ऊष्मा}]{KOH/\text{एथिलीन ग्लाइकॉल}} >CH_2 + N_2$$

(वोल्फ-किश्नर अपचयन)

*बर्नार्ड टॉलेन्स (1841-1918) गौटिन्गेन विश्वविद्यालय, जर्मनी में रसायन विज्ञान के प्रोफ़ेसर थे।*

**3. ऑक्सीकरण**

ऑक्सीकरण अभिक्रिया में ऐल्डिहाइड कीटोन से भिन्न व्यवहार करते हैं। ऐल्डिहाइड सामान्य ऑक्सीकारकों— जैसे, नाइट्रिक अम्ल, पोटैशियम परमैंगनेट, पोटैशियम डाइक्रोमेट आदि के द्वारा ऑक्सीकृत होकर कार्बोक्सिलिक अम्ल देते हैं। यहाँ तक की मृदु ऑक्सीकरण कर्मक मुख्यतया टॉलेन अभिकर्मक और फेलिंग विलयन भी ऐल्डिहाइडों को ऑक्सीकृत कर देते हैं।

$$R\text{-}CHO \xrightarrow{[O]} R\text{-}COOH$$

कीटोनों का ऑक्सीकरण सामान्यत: प्रबल परिस्थितियों, जैसे— प्रबल ऑक्सीकरण कर्मकों और उच्च ताप पर होता है। इनके ऑक्सीकरण में कार्बन-कार्बन आबंध का विदलन होता है, जिससे अनेक कार्बोक्सिलिक अम्लों का मिश्रण प्राप्त होता है। जिनमें कार्बन परमाणुओं की संख्या, मूल कार्बोनिल यौगिक के कार्बन परमाणुओं से कम होती है।

$$\overset{1}{R-CH_2}-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{2}{C}}-\overset{3}{CH_2}\text{-}R' \xrightarrow{[O]} R\text{-}COOH + R'\text{-}CH_2COOH$$

($C_1$-$C_2$ बंध विदलन के कारण)

$$+$$

$$R\text{-}CH_2COOH + R'\text{-}COOH$$

($C_2$-$C_3$ बंध विदलन से)

नीचे दिए गए मृदु ऑक्सीकरण कर्मक ऐल्डिहाइडों और कीटोनों में विभेद करने के लिए प्रयुक्त होते हैं-

**( i ) टॉलेन-परीक्षण–** ऐल्डिहाइड को ताज़ा बने अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट विलयन (टॉलेन अभिकर्मक) के साथ गर्म करने पर सिल्वर धातु बनने के कारण चमकदार सिल्वर दर्पण बन जाता है। ऐल्डिहाइड संगत कार्बोक्सिलेट ऋणायन में ऑक्सीकृत हो जाते हैं। यह अभिक्रिया क्षारीय माध्यम में संपन्न होती है।

$$RCHO + 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 3\,\bar{O}H \longrightarrow RCO\bar{O} + 2Ag + 2H_2O + 4NH_3$$

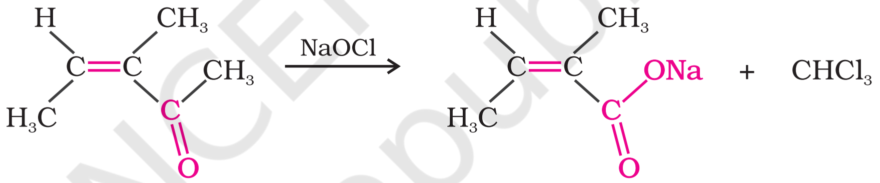
© NCERT not to be republished

**( ii ) फेलिंग-परीक्षण—** फेलिंग अभिकर्मक में दो विलयन फेलिंग विलयन A व फेलिंग विलयन B होते हैं। फेलिंग विलयन A जलीय कॉपर सल्फेट तथा फेलिंग विलयन B सोडियम पोटैशियम टार्ट्रेट (रोशेल लवण) होता है। परीक्षण से पूर्व दोनों विलयन समान मात्रा में मिलाए जाते हैं। ऐल्डिहाइड को फेलिंग विलयन के साथ गर्म करने पर लाल–भूरा अवक्षेप प्राप्त होता है। ऐल्डिहाइड संगत कार्बोक्सिलेट ऋणायन में ऑक्सीकृत हो जाते हैं। ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड इस परीक्षण के प्रति प्रतिक्रिया नहीं दर्शाते।

$$R\text{-}CHO + 2Cu^{2+} + 5\bar{O}H \longrightarrow RCO\bar{O} + \underset{\text{लाल–भूरा अवक्षेप}}{Cu_2O} + 3H_2O$$

**( iii ) मेथिल कीटोन का हैलोफॉर्म अभिक्रिया द्वारा ऑक्सीकरण—** ऐसे कीटोन जिसमें कम से कम एक मेथिल समूह कार्बोनिल कार्बन परमाणु से आबंधित होता है (मेथिल कीटोन), सोडियम हाइपोहैलाइट द्वारा संगत कार्बोक्सिलिक अम्ल के सोडियम लवण में आक्सीकृत हो जाते हैं, जिसमें कार्बोनिल यौगिक की अपेक्षा एक कार्बन परमाणु कम होता है। मेथिल समूह हैलाफार्म में परिवर्तित हो जाता है। यदि अणु में कार्बन–कार्बन द्विकआबंध उपस्थित हो तो वह इस ऑक्सीकरण द्वारा अप्रभावित रहता है।

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{NaOX} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-ONa + CHX_3 \quad (X=Cl, Br, I)$$




सोडियम हाइपोआयोडॉइट द्वारा आयोडोफॉर्म अभिक्रिया, भी $CH_3CO$ या $CH_3CH(OH)$ समूह की पहचान करने के लिए प्रयुक्त होती है, जो ऑक्सीकरण द्वारा $CH_3CO$ समूह बनाती हैं।

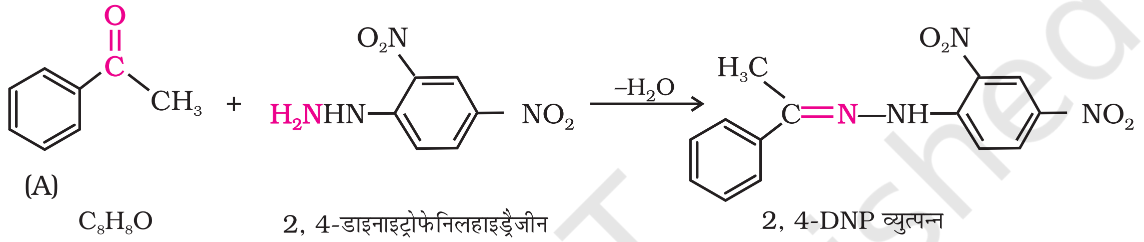
© NCERT not to be republished

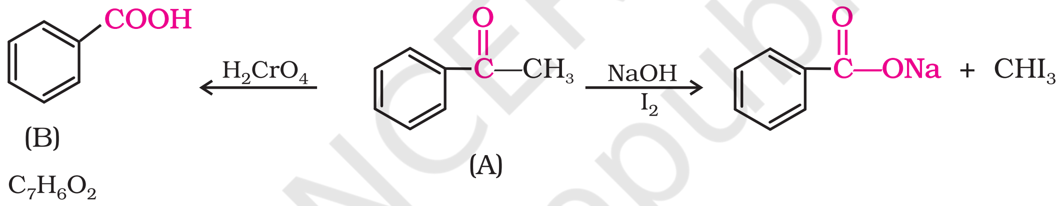
**उदाहरण 12.4** एक कार्बनिक यौगिक (A) जिसका आण्विक सूत्र $C_8H_8O$ है, 2, 4-डाईनाइट्रोफ़ेनिल हाइड्रैज़ीन (2, 4 डी.एन.पी.) अभिकर्मक के साथ नारंगी-लाल अवक्षेप प्रदान करता है और सोडियम हाइड्रॉक्साइड की उपस्थिति में आयोडीन के साथ गर्म करने पर एक पीले रंग का अवक्षेप बनाता है। यह यौगिक टॉलेन-अभिकर्मक अथवा फेलिंग-विलयन को अपचित नहीं करता और न ही यह ब्रोमीन जल अथवा बेयर-अभिकर्मक को वर्णविहीन करता है। यह क्रोमिक अम्ल द्वारा प्रबल ऑक्सीकरण से एक कार्बोक्सिलिक अम्ल (B) बनाता है जिसका आण्विक सूत्र $C_7H_6O_2$ है। यौगिक (A) व (B) को पहचानिए एवं प्रयुक्त अभिक्रियाओं को समझाइए।

**हल** यौगिक (A) 2, 4-डी.एन.पी. व्युत्पन्न निर्मित करता है। अत: यह यौगिक कोई ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन है। चूँकि यह टॉलेन अभिकर्मक अथवा फेलिंग विलयन को अपचित नहीं करता, इसलिए यौगिक A एक कीटोन ही होना चाहिए। यौगिक A आयोडोफॉर्म परीक्षण देता

है। अतः यह मेथिल कीटोन ही होना चाहिए। यौगिक (A) का आण्विक सूत्र संकेत देता है कि यह अत्यधिक असंतृप्त है। परंतु फिर भी यह ब्रोमीन जल अथवा बेयर अभिकर्मक को वर्णविहीन नहीं करता। इससे प्रदर्शित होता है कि असंतृप्तता ऐरोमेटिक वलय के कारण है।

यौगिक B एक कीटोन का ऑक्सीकरण उत्पाद है, अतः यह कार्बोक्सिलिक अम्ल होना चाहिए। यौगिक B का आण्विक सूत्र यह दर्शाता है कि यह बेन्ज़ोइक अम्ल होना चाहिए। अतः यौगिक (A) एक मोनोप्रतिस्थापित ऐरोमैटिक मेथिल कीटोन होना चाहिए। यौगिक (A) का आण्विक सूत्र यह दर्शाता है कि यह फेनिलमेथिलकीटोन (ऐसीटोफीनोन) होना चाहिए। अभिक्रियाएं निम्नप्रकार से होंगी–

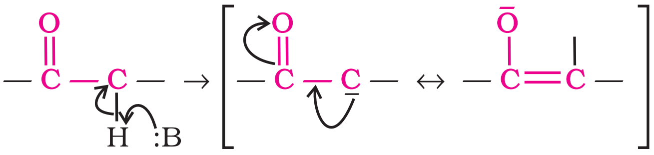



### 4. α-हाइड्रोजन के कारण होने वाली अभिक्रियाएँ

**ऐल्डिहाइड व कीटोन के α- हाइड्रोजन परमाणुओं की अम्लता–**ऐल्डिहाइड व कीटोन α-हाइड्रोजन की अम्लता के कारण कई अभिक्रियाएँ देते हैं।

कार्बोनिल यौगिकों के α-हाइड्रोजन परमाणुओं की अम्लता कार्बोनिल समूह के इलेक्ट्रॉन अपनयन कर लेने (खींच लेने) के प्रबल प्रभाव तथा संयुग्मी क्षार के अनुनाद द्वारा स्थायित्व प्राप्त कर लेने के कारण होती है।

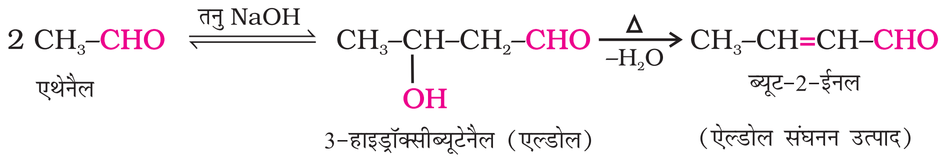


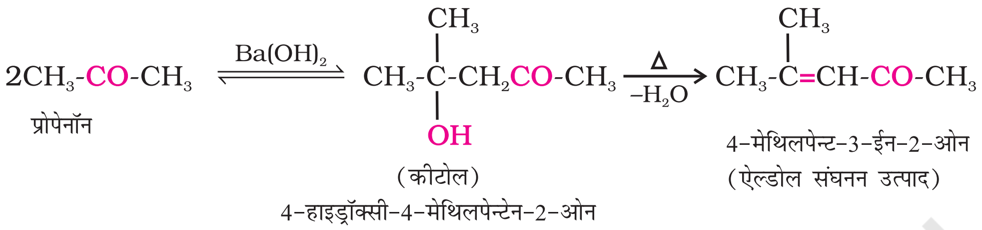

(i) **ऐल्डोल संघनन–** जिन ऐल्डिहाइडों व कीटोनों में कम से कम एक α-हाइड्रोजन विद्यमान होती है, वे तनु क्षार के उत्प्रेरक की तरह उपस्थिति में एक अभिक्रिया द्वारा क्रमशः β-हाइड्रॉक्सी ऐल्डिहाइड (एल्डोल) अथवा β-हाइड्रॉक्सी कीटोन (कीटोल) प्रदान करते हैं। इस अभिक्रिया को **ऐल्डोल अभिक्रिया** कहते हैं।





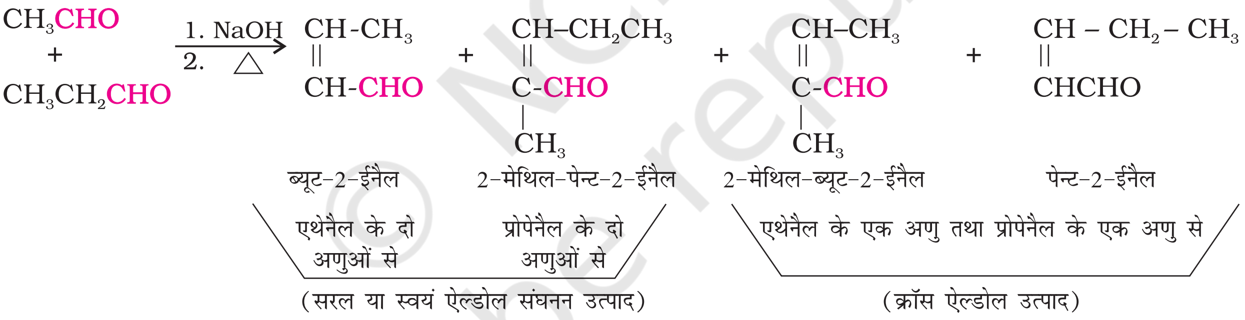
© NCERT not to be republished



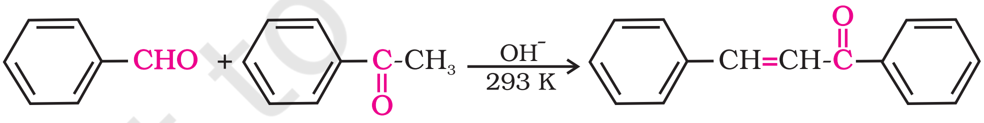




उत्पाद में विद्यमान दो प्रकार्यात्मक समूहों, ऐल्डिहाइड व ऐल्कोहॉल के नामों से ऐल्डोल का नाम व्युत्पन्न होता है। ऐल्डोल व कीटोल आसानी से जल निष्कासित करके $\alpha, \beta$ -असंतृप्त कार्बोनिल यौगिक देते हैं, जो ऐल्डोल संघनन उत्पाद हैं और यह अभिक्रिया **ऐल्डोल संघनन** कहलाती है। यद्यपि कीटोन, कीटोल (कीटो व ऐल्कोहॉल समूह युक्त यौगिक) निर्मित करते हैं फिर भी उनकी ऐल्डिहाइडों के साथ समानता होने के कारण उनकी अभिक्रिया के लिए भी सामान्य नाम ऐल्डोल संघनन ही प्रयोग किया जाता है–

**(ii) क्रॉस ऐल्डोल संघनन–** जब दो भिन्न-भिन्न ऐल्डिहाइड और/या कीटोन के मध्य ऐल्डोल संघनन होता है तो उसे **क्रॉस ऐल्डोल संघनन** कहते हैं। यदि प्रत्येक में $\alpha$-हाइड्रोजन हो तो ये चार उत्पादों का मिश्रण देते हैं। इसे नीचे एथेनैल व प्रोपेनैल के मिश्रण की ऐल्डोल संघनन अभिक्रिया द्वारा समझाया गया है।




क्रॉस ऐल्डोल संघनन में कीटोन भी एक घटक के रूप में प्रयुक्त हो सकते हैं।



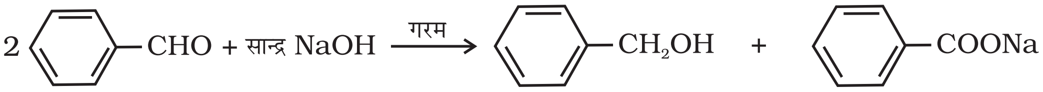

1, 3-डाईफ़ेनिलप्रोप-2-ईन-1-ओन
(बेन्ज़ैलएसीटोफीनॉन), मुख्य उत्पाद

**5. अन्य अभिक्रियाएँ**

**(i) कैनिज़ारो अभिक्रिया–**ऐल्डिहाइड, जिनमें $\alpha$-हाइड्रोजन परमाणु नहीं होते सांद्र क्षार की उपस्थिति में गरम करने से स्वऑक्सीकरण व अपचयन (असमानुपातन) की अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करते हैं। इस अभिक्रिया में ऐल्डिहाइड का एक अणु ऐल्कोहॉल में अपचित होता है जबकि दूसरा अणु कार्बोक्सिलिक अम्ल के लवण में आक्सीकृत हो जाता है।

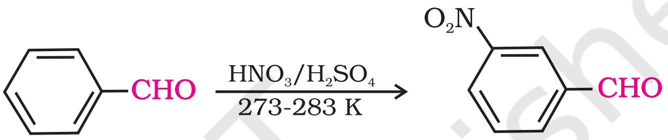
© NCERT not to be republished

फार्मेल्डिहाइड मेथेनॉल पोटैशियम फॉर्मेट



बेन्जैल्डिहाइड बेन्जिल ऐल्कोहॉल सोडियम बेन्जोएट

**(ii) इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया–** ऐरोमेटिक ऐल्डिहाइड व कीटोन उस बेन्जीन वलय पर इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया प्रदर्शित करते हैं, जिसमें कार्बोनिल समूह निष्क्रियक तथा *मेटा*-निर्देशक होता है।



बेन्ज़ैल्डिहाइड *m*-नाइट्रोबेन्ज़ैल्डिहाइड

## पाठ्यनिहित प्रश्न

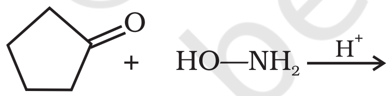
**12.4** निम्नलिखित यौगिकों को नाभिकरागी योगज अभिक्रियाओं में उनकी बढ़ती हुई अभिक्रियाशीलता के क्रम में व्यवस्थित कीजिए–

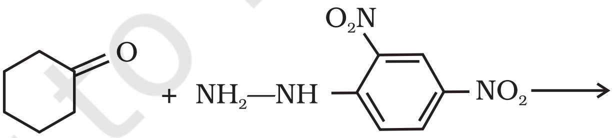
(क) एथेनैल, प्रोपेनैल, प्रोपेनोन, ब्यूटेनोन

(ख) बेन्ज़ैल्डिहाइड, p-टॉलूऐल्डिहाइड, p-नाइट्रोबेन्ज़ैल्डिहाइड, ऐसीटोफीनोन

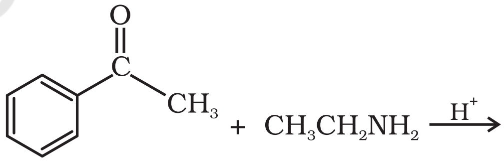
**संकेत**–त्रिविम प्रभाव व इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव को ध्यान में रखें।

**12.5** निम्नलिखित अभिक्रियाओं के उत्पादों को पहचानिए–

(i) 

(ii) 

(iii) $\text{R-CH=CH-CHO} + \text{NH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\text{C}}}\text{-NH-NH}_2 \xrightarrow{\text{H}^+}$

(iv) 

© NCERT not to be republished

## 12.5 ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों के उपयोग

रासायनिक उद्योग में ऐल्डिहाइड एवं कीटोन अन्य उत्पादों के संश्लेषण के लिए विलायक, प्रारंभिक पदार्थ और अभिकर्मकों के रूप में प्रयोग किए जाते हैं। फार्मेल्डिहाइड का 40% जलीय विलयन फार्मोलिन के नाम से सुप्रसिद्ध है जो जैविक प्रतिदर्शों के परिरक्षण में तथा बैकालाइट के विरचन में (फ़ीनॉलफार्मेल्डिहाइड रेज़िन), यूरिया फार्मेल्डिहाइड सरेस तथा अनेक बहुलक उत्पादों में उपयोग होता है। ऐसीटैल्डिहाइड मुख्यत: ऐसीटिक अम्ल, एथिल ऐसीटेट, वाइनिल एसीटेट बहुलकों एवं औषधों के उत्पादन में प्रारंभिक पदार्थ के रूप में उपयोग किया जाता है। बेन्ज़ैल्डिहाइड का उपयोग सुगंध तथा रंजक उद्योग में किया जाता है। ऐसीटोन और एथिलमेथिल कीटोन सामान्य औद्योगिक विलायक हैं। कई ऐल्डिहाइड एवं कीटोन, जैसे– ब्यूटैरल्डिहाइड, वेनेलिन, ऐसीटोफ़ीनोन, कपूर आदि अपनी सुगंध और सुरुचिकर प्रभाव के लिए सुप्रसिद्ध हैं।

**कार्बोक्सिलिक अम्ल**

ऐसे कार्बनिक यौगिक जिनमें कार्बोक्सिलिक, –COOH प्रकार्यात्मक समूह उपस्थित होता है कार्बोक्सिलिक अम्ल कहलाते हैं। कार्बोक्सिलिक समूह में *कार्बोनिल* समूह एक *हाइड्रॉक्सिल* समूह के साथ जुड़ा रहता है, अत: इसका नाम *कार्बोक्सिल* है। कार्बोक्सिलिक समूह से संयुक्त ऐल्किल या ऐरिल समूह के आधार पर कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐलिफैटिक (RCOOH) अथवा ऐरोमैटिक अम्ल (ArCOOH) होते हैं। प्रकृति में कार्बोक्सिलिक अम्ल अत्यधिक संख्या में पाए जाते हैं। कुछ ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्लों के उच्च सदस्य ($C_{12}$–$C_{18}$), जिन्हें **वसा अम्ल** कहते हैं। प्राकृतिक वसाओं में ग्लिसरॉल के एस्टर के रूप में पाए जाते हैं; अत: कार्बोक्सिलिक अम्ल अन्य महत्वपूर्ण यौगिकों, जैसे– एनहाइड्राइड, एस्टर, एसिड क्लोराइड और ऐमाइडों के संश्लेषण में प्रारंभिक पदार्थ के रूप में प्रयुक्त होते हैं।

## 12.6 कार्बोक्सिलिक समूह की नामपद्धति व संरचना

### 12.6.1 नामपद्धति

कार्बोक्सिलिक अम्ल प्रकृति से प्रारंभिक दौर में विलगित किए गए यौगिकों में से हैं, अत: इनमें से बहुत से सामान्य नामों से जाने जाते हैं। सामान्य नाम प्राकृतिक स्रोतों के लेटिन अथवा ग्रीक नामों से व्युत्पन्न होते हैं। और अंग्रेज़ी में लिखे नाम के अंत में अनुलग्न (ic) इक ऐसिड लगाते हैं, उदाहरणार्थ– फार्मिक ऐसिड या अम्ल, (HCOOH) सर्वप्रथम लाल चीटियों से (लेटिन–*फार्मिका* का अर्थ चीटियाँ), ऐसीटिक अम्ल सिरके से (लेटिन–*ऐसीटम* का अर्थ सिरका), ब्यूटेरिक अम्ल ($CH_3$–$CH_2$–$CH_2$–COOH) विकृतगंधी मक्खन से (लैटिन–*ब्यूटिरम* का अर्थ मक्खन) प्राप्त किया गया।

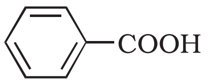
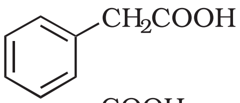
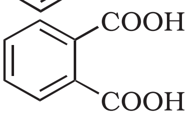
आईयूपीएसी (IUPAC) पद्धति में ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्लों का नामकरण करने के लिए संगत ऐल्केन के अंग्रेज़ी में लिखे नाम के अंत में स्थित (-e) के स्थान पर ओइक (–oic) अनुलग्न लगाया जाता है। कार्बन शृंखला का अंकन करते समय कार्बोक्सिलिक समूह के कार्बन परमाणु को प्रथम संख्या (संख्या 1) प्रदान की जाती है। एक से अधिक कार्बोक्सिलिक समूह युक्त यौगिकों का नाम लिखने के लिए कार्बोक्सिलिक समूह हटाकर बची संगत ऐल्केन की कार्बन शृंखला के कार्बनों का अंकन करते हैं और कार्बोक्सिल समूहों की स्थिति सहित उनकी संख्या गुणात्मक पूर्वलग्न डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल, ट्राइकार्बोक्सिलिक अम्ल इत्यादि को



© NCERT not to be republished

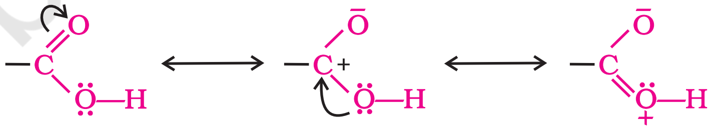
मूल एल्किल श्रृंखला के नाम के आगे जोड़ दिया जाता है। –COOH समूह की स्थिति गुणात्मक पूर्वलग्न से पहले अरेबिक संख्या में लिख कर दर्शाई जाती है। कुछ कार्बोक्सिलिक अम्लों के सामान्य और आईयूपीएसी नाम सारणी 12.3 में दर्शाए गए हैं।

**सारणी 12.3– कुछ कार्बोक्सिलिक अम्लों के नाम एवं संरचना**

| संरचना | सामान्य नाम | आईयूपीएसी नाम |
|---|---|---|
| HCOOH | फ़ार्मिक अम्ल | मेथेनॉइक अम्ल |
| $CH_3COOH$ | ऐसीटिक अम्ल | एथेनॉइक अम्ल |
| $CH_3CH_2COOH$ | प्रोपिओनिक अम्ल | प्रोपेनॉइक अम्ल |
| $CH_3–CH_2–CH_2–COOH$ | ब्यूटाइरिक अम्ल | ब्यूटेनॉइक अम्ल |
| $(CH_3)_2CHCOOH$ | आइसोब्यूटाइरिक अम्ल | 2-मेथिलप्रोपेनॉइक अम्ल |
| HOOC-COOH | ऑक्सैलिक अम्ल | एथेनडाईओइक अम्ल |
| HOOC $-CH_2-$COOH | मेलोनिक अम्ल | प्रोपेनडाईओइक अम्ल |
| HOOC $-(CH_2)_2-$COOH | सक्सीनिक अम्ल | ब्यूटेनडाइओइक अम्ल |
| HOOC $-(CH_2)_3-$COOH | ग्लूटेरिक अम्ल | पेन्टेनडाईओइक अम्ल |
| HOOC $-(CH_2)_4-$COOH | एडिपिक अम्ल | हेक्सेनडाईओइक अम्ल |
| HOOC $-CH_2-CH(COOH)-CH_2-$COOH | ट्राइकार्बेलिक अम्ल या कार्बेलिक अम्ल | प्रोपेन-1,2,3-ट्राइकार्बोक्सिलिक अम्ल |
|  | बेन्ज़ोइक अम्ल | बेन्ज़ीनकार्बोक्सिलिक अम्ल (बेन्ज़ोइक अम्ल) |
|  | फ़ेनिलऐसीटिक अम्ल | 2-फ़ेनिलएथेनोइक अम्ल |
|  | थैलिक अम्ल | बेन्ज़ीन-1, 2-डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल |

## 12.6.2 कार्बोक्सिल समूह की संरचना

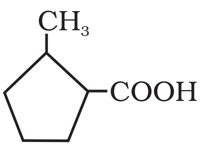
कार्बोक्सिलिक समूह में कार्बोक्सिल कार्बन से संयुक्त सभी आबंध एक ही तल में होते हैं तथा एक-दूसरे से 120° के कोण द्वारा विलगित रहते हैं। कार्बोक्सिल कार्बन, कार्बोनिल कार्बन से निम्नलिखित अनुनादी संरचनाओं के कारण कम इलेक्ट्रानरागी होता है–

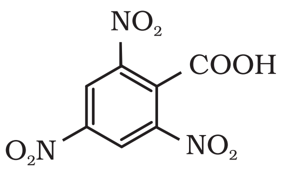


### पाठ्यनिहित प्रश्न

**12.6** निम्नलिखित यौगिकों के आईयूपीएसी नाम दीजिए–

(i) Ph $CH_2CH_2COOH$ (ii) $(CH_3)_2C=CHCOOH$

(iii) 

(iv) 

© NCERT not to be republished

## 12.7 कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाने की विधियाँ

कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाने की कुछ महत्वपूर्ण विधियाँ निम्नलिखित हैं–

**1. प्राथमिक ऐल्कोहॉल व ऐल्डिहाइड से**

प्राथमिक ऐल्कोहल सामान्य ऑक्सीकरण कर्मकों, जैसे- उदासीन, अम्लीय या क्षारीय माध्यम में पोटैशियम परमैंगनेट अथवा अम्लीय माध्यम में पोटैशियम डाइक्रोमेट और क्रोमियम ट्राइऑक्साइड द्वारा आसानी से कार्बोक्सिल्कि अम्लों में ऑक्सीकृत हो जाते हैं।

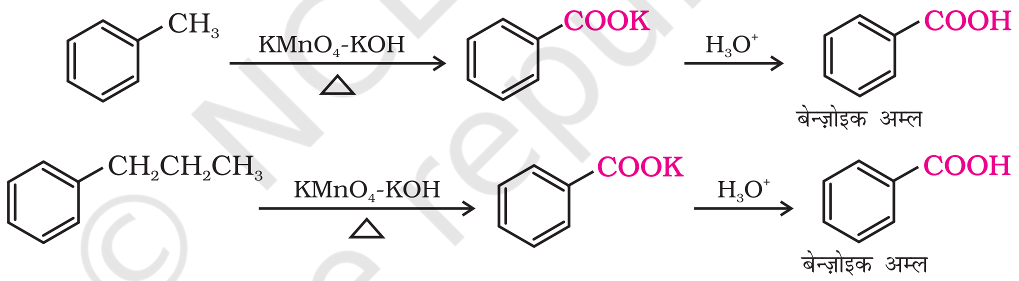
$$RCH_2OH \xrightarrow[2.\ H_3\overset{+}{O}]{1.\ \text{क्षारीय } KMnO_4} RCOOH$$

$$\underset{\text{1–डेकेनॉल}}{CH_3(CH_2)_8CH_2OH} \xrightarrow{CrO_3\text{-}H_2SO_4} \underset{\text{डेकेनॉइक अम्ल}}{CH_3(CH_2)_8COOH}$$

मृदु आक्सीकरण कर्मकों के उपयोग से ऐल्डिहाइड द्वारा भी कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त किए जाते हैं (खंड 12.4)।

**2. ऐल्किल बेन्ज़ीनों से**

ऐरोमैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐल्किल बेन्ज़ीनों के क्रोमिक अम्ल अथवा क्षारीय $KMnO_4$ द्वारा प्रबल ऑक्सीकरण से विरचित किए जा सकते हैं। संपूर्ण पार्श्व शृंखला चाहें किसी भी लंबाई की हो, ऑक्सीकृत होकर कार्बोक्सिल समूह निर्मित करती है। प्राथमिक व द्वितीयक ऐल्किल समूह भी इसी प्रकार से ऑक्सीकृत होते हैं जबकि तृतीयक समूह प्रभावित नहीं होता। उपयुक्त रूप से प्रतिस्थापित ऐल्कीन भी इन ऑक्सीकारकों द्वारा ऑक्सीकृत होकर कार्बोक्सिलिक अम्ल उत्पन्न करती हैं। (देखें एकक 13 कक्षा XI)

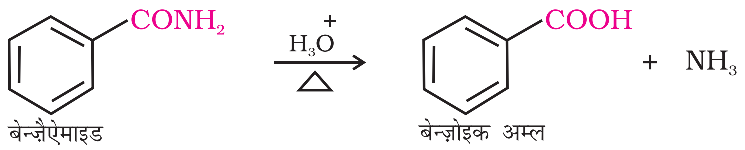



**3. नाइट्राइल और ऐमाइड से**

उत्प्रेरक के रूप में $H^+$ या $OH^-$ आयनों की उपस्थिति में नाइट्राइल पहले ऐमाइड और फिर अम्लों में जल अपघटित हो जाते हैं। अभिक्रिया को ऐमाइड पद पर रोकने के लिए मृदु अभिक्रिया परिस्थितियाँ प्रयुक्त की जाती है।

$$R\text{-}CN \xrightarrow[H_2O]{\overset{+}{H}\text{ or }\overset{-}{O}H} R\text{—}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{—}NH_2 \xrightarrow[\Delta]{\overset{+}{H}\text{ or }\overset{-}{O}H} RCOOH$$

$$\underset{\text{ऐथेनेमाइड}}{CH_3CONH_2} \xrightarrow[\Delta]{H_3\overset{+}{O}} \underset{\text{ऐथेनॉइक अम्ल}}{CH_3COOH} + NH_3$$




© NCERT not to be republished

**4. ग्रीन्यार अभिकर्मक से**

ग्रीन्यार अभिकर्मक कार्बन डाइऑक्साइड (शुष्क बर्फ़) के साथ अभिक्रिया से कार्बोक्सिलिक अम्ल के लवण निर्मित करते हैं, जो खनिज अम्ल द्वारा अम्लन से संगत कार्बोक्सिलिक अम्ल देते हैं।

$$\text{R-Mg-X} + \text{O=C=O} \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} \text{R—C(=O)O}^{-}\text{MgX}^{+} \xrightarrow{H_3O^+} \text{RCOOH}$$

जैसा कि हम जानते हैं; ग्रीन्यार अभिकर्मक एवं ऐल्किल नाइट्राइल ऐल्किल हैलाइडों से विरचित किए जा सकते हैं। (देखिए एकक 10, कक्षा XII)। उपरोक्त विधियाँ (3 तथा 4) ऐल्किल हैलाइडों को संगत कार्बोक्सिलिक अम्लों में परिवर्तित करने में उपयोगी हैं जिसमें ऐल्किल हैलाइड में उपस्थित कार्बन परमाणुओं से एक कार्बन परमाणु अधिक विद्यमान होता है (श्रेणी का अवरोहण)।

**5. ऐसिल हैलाइड और एनहाइड्राइड से**

ऐसिड क्लोराइड जल द्वारा जलअपघटित होकर कार्बोक्सिलिक अम्ल या जलीय क्षारीय माध्यम में अधिक आसानी से जलअपघटित होकर कार्बोक्सिलेट आयन देते हैं, जो अम्लन द्वारा संगत कार्बोक्सिलिक अम्ल देते हैं। दूसरी ओर ऐसिल एनहाइड्राइड जल द्वारा जलअपघटित होकर संगत अम्ल देते हैं।

$$\text{RCOCl} \xrightarrow{H_2O} \text{RCOOH} + \bar{\text{Cl}}$$

$$\text{RCOCl} \xrightarrow{\bar{\text{O}}\text{H}/H_2O} \text{RCOO}^{-} + \bar{\text{Cl}} \xrightarrow{H_3O^+} \text{RCOOH}$$

$$(C_6H_5CO)_2O \xrightarrow{H_2O} 2\ C_6H_5COOH$$

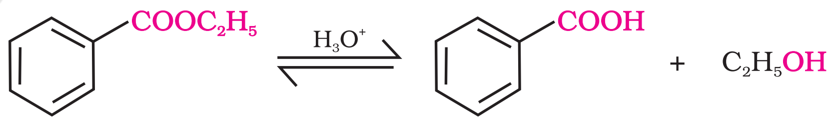
बेन्ज़ोइक ऐनहाइड्राइड → बेन्ज़ोइक अम्ल

$$C_6H_5COOCOCH_3 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5COOH + CH_3COOH$$

बेन्ज़ोइक एथेनॉइक ऐनहाइड्राइड → बेन्ज़ोइक अम्ल + एथेनॉइक अम्ल

**6. एस्टर से**

एस्टरों के अम्लीय जल अपघटन से सीधे ही कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं। जबकि क्षारीय जल अपघटन द्वारा कार्बोक्सिलेट प्राप्त होते हैं, जो अम्लन द्वारा संगत कार्बोक्सिलिक अम्ल देते हैं।




एथिल बेन्ज़ोएट → बेन्ज़ोइक अम्ल

$$CH_3CH_2CH_2COOC_2H_5 \underset{}{\overset{NaOH}{\rightleftharpoons}} CH_3CH_2CH_2COONa + C_2H_5OH$$

एथिल ब्यूटेनोएट

$$CH_3CH_2CH_2COONa \xrightarrow{H_3O^+} CH_3CH_2CH_2COOH$$

ब्यूटेनॉइक अम्ल

© NCERT not to be republished

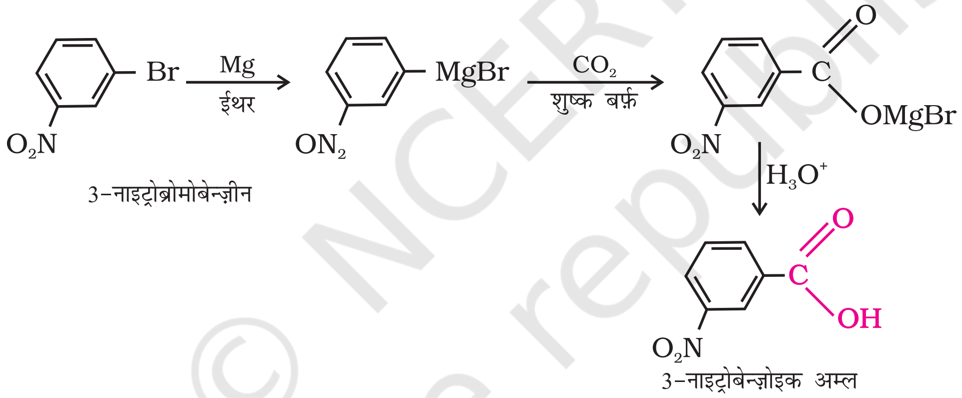
**उदाहरण 12.5** निम्नलिखित रूपांतरणों को करने के लिए रासायनिक अभिक्रियाएं लिखिए।

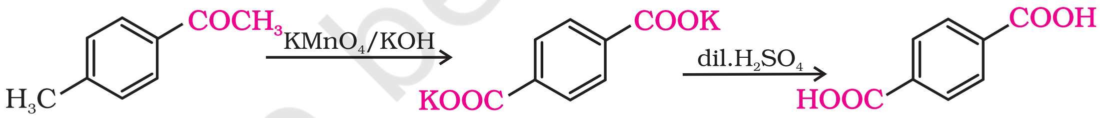
(i) ब्यूटेन-1-ऑल से ब्यूटेनॉइक अम्ल
(ii) बेन्ज़ाइल एल्कोहॉल से फ़ेनिल एथेनॉइक अम्ल
(iii) 3-नाइट्रोब्रोमोबेन्जीन से 3-नाइट्रोबेन्जोइक अम्ल
(iv) 4-मेथिलऐसीटोफ़ीनोन से बेन्जीन-1,4-डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल
(v) साइक्लोहेक्सीन से हैक्सेन-1,6-डाईओइक अम्ल
(vi) ब्यूटेनैल से ब्यूटेनॉइक अम्ल

**हल**

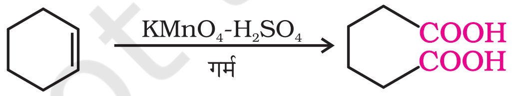
(i) $$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[\text{जोंस अभिकर्मक}]{CrO_3\text{-}H_2SO_4} CH_3CH_2CH_2COOH$$
ब्यूटेन-1-ऑल → ब्यूटेनॉइक अम्ल

(ii) $$C_6H_5CH_2OH \xrightarrow{HBr} C_6H_5CH_2Br \xrightarrow{KCN} C_6H_5CH_2CN \xrightarrow[\Delta]{H_3O^+} C_6H_5CH_2COOH$$
बेन्ज़िल ऐल्कोहॉल → बेन्ज़िल ब्रोमाइड → बेन्ज़िल सायनाइड → फ़ेनिल एथेनॉइक अम्ल

(iii)



(iv)



4-मेथिलएसीटोफीनॉन → डाइपोटैशियम बेन्ज़ीन-1, 4-डाईकार्बोक्सिलेट → बेन्ज़ीन-1, 4-डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल (टेरेफ्थैलिक अम्ल)

(v)



साइक्लोहेक्सीन → हैक्सेन-1,6-डाइओइक अम्ल (एडिपिक अम्ल)

(vi) $$CH_3CH_2CH_2CHO \xrightarrow[\text{(टॉलेन अभिकर्मक)}]{\text{अमोनियामय } AgNO_3} CH_3CH_2CH_2COOH$$
ब्यूटेनैल → ब्यूटेनॉइक अम्ल

© NCERT not to be republished

## पाठ्यनिहित प्रश्न

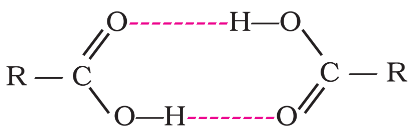
**12.7** निम्नलिखित यौगिकों को बेन्ज़ोइक अम्ल में कैसे परिवर्तित किया जा सकता है?

(i) एथिलबेन्ज़ीन (ii) ऐसीटोफ़ीनोन

(iii) ब्रोमोबेन्ज़ीन (iv) फ़ेनिलएथीन (स्टाइरीन)

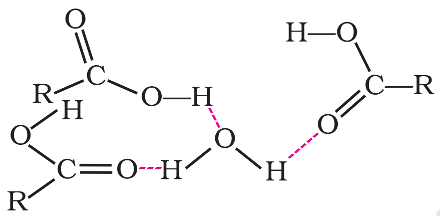
## 12.8 भौतिक गुण

ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल की श्रेणी में नौ कार्बन परमाणुओं तक की शृंखला वाले सदस्य सामान्य ताप पर अरुचिकर गंध वाले रंगहीन द्रव होते हैं। इस श्रेणी के उच्च सदस्य मोम जैसे ठोस होते हैं तथा अल्प वाष्पशील एवं व्यावहारिक रूप से गंधहीन होते हैं।




द्वितय
वाष्प प्रावस्था या
ऐप्रोटिक विलायकों में

कार्बोक्सिलिक अम्लों के क्वथनांक समतुल्य आण्विक द्रव्यमानों वाले ऐल्डिहाइडों, कीटोनों यहाँ तक कि ऐल्कोहॉलों से भी उच्च होते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्लों का यह गुणधर्म उनके अणुओं में परस्पर अधिक व्यापक अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंधन द्वारा संगुणन के कारण उत्पन्न होता है। ये हाइड्रोजन आबंध वाष्प अवस्था में भी पूर्ण रूप से नहीं टूटते। वास्तव में अधिकांश कार्बोक्सिलिक अम्ल वाष्प प्रावस्था एवं ऐप्रोटिक विलायकों में हाइड्रोजन आबंधित द्वितय के रूप में उपस्थित होते हैं।



RCOOH व $H_2O$ में हाइड्रोजन आबंधन

चार कार्बन परमाणु तक सरल ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल हाइड्रोजन आबंध निर्मित कर सकने के कारण जल में मिश्रणीय होते हैं। कार्बन परमाणुओं की संख्या बढ़ने के साथ विलेयता घटती जाती है। उच्चतर कार्बोक्सिलिक अम्ल हाइड्रोकार्बन शृंखला की जलविरागी अन्योन्यक्रिया बढ़ने के कारण विशेषकर जल में अविलेय होते हैं। बेन्ज़ोइक अम्ल, जो कि सरलतम ऐरोमैटिक कार्बोक्सलिक अम्ल है; ठंडे जल में लगभग अविलेय होता है। कार्बोक्सिलिक अम्ल बेन्ज़ीन, ईथर, ऐल्कोहॉल, इत्यादि, जैसे क्रम ध्रुवीय विलायकों में भी विलेय होते हैं।

## 12.9 रासायनिक अभिक्रियाएँ

कार्बोक्सिलिक अम्लों की रासायनिक अभिक्रियाएँ निम्न प्रकार से वर्गीकृत हैं–

### 12.9.1 अभिक्रियाएँ जिनमें O-H आबंध का विदलन होता है

**अम्लता**

**धातु व क्षारों के साथ अभिक्रिया–** ऐल्कोहॉलों की तरह कार्बोक्सिलिक अम्ल विद्युत धनी धातुओं के साथ क्रिया करके हाइड्रोजन मुक्त करते हैं तथा फ़ीनॉलों की तरह क्षारों के साथ लवण बनाते हैं। यह दुर्बल क्षारक जैसे कार्बोनेट, हाइड्रोजनकार्बोनेट के साथ अभिक्रिया करके कार्बन डाइऑक्साइड उत्पन्न करते हैं। यह अभिक्रियाएँ यौगिक में उपस्थित कार्बोक्सिलिक समूह को पहचानने के लिए प्रयुक्त की जाती हैं।

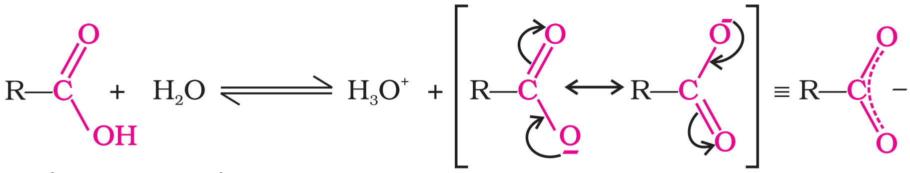
$$2R\text{-}COOH + 2Na \longrightarrow \underset{\text{सोडियम कार्बोक्सिलेट}}{2R\text{-}CO\bar{O}\overset{+}{N}a} + H_2$$

$$R\text{-}COOH + NaOH \longrightarrow R\text{-}CO\bar{O}\overset{+}{N}a + H_2O$$

$$R\text{-}COOH + NaHCO_3 \longrightarrow R\text{-}CO\bar{O}\overset{+}{N}a + H_2O + CO_2$$

कार्बोक्सिलिक अम्ल जल में वियोजित होकर कार्बोक्सिलेट ऋणायन तथा हाइड्रोनियम आयन देते हैं जो अनुनाद द्वारा स्थायित्व प्राप्त करते हैं।

© NCERT not to be republished



उपरोक्त अभिक्रिया के लिए–

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+]\,[RCOO^-]}{[H_2O]\,[RCOOH]} \qquad K_a = K_{eq}\,[H_2O] = \frac{[H_3O^+]\,[RCOO^-]}{[RCOOH]}$$

यहाँ $K_{eq}$ साम्यावस्था स्थिरांक तथा $K_a$ अम्ल वियोजन स्थिरांक है।

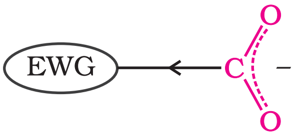
सुविधा के लिए अम्लों की सामर्थ्य सामान्यत: $K_a$ मान की बजाय $pK_a$ के मान से इंगित करते हैं।

$$pK_a = -\log K_a$$

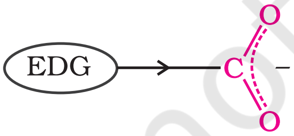
हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के $pK_a$ का मान –7.0 है, जबकि ट्राइफ्लुओरोऐसीटिक अम्ल (प्रबलतम कार्बोक्सिलिक अम्ल), बेन्जोइक अम्ल तथा ऐसीटिक अम्ल के $pK_a$ के मान क्रमश: 0.23, 4.19 एवं 4.76 होते हैं।

अम्ल का $pK_a$ मान जितना कम होगा अम्ल उतना ही प्रबल होगा (एक उत्तम प्रोटॉन दाता)। प्रबल अम्लों का $pK_a$ मान 1 से कम होता है। मध्यम प्रबल अम्लों के $pK_a$ मान 1 से 5 के मध्य होते हैं। दुर्बल अम्लों के $pK_a$ के मान 5 से 15 के मध्य तथा अधिक दुर्बल अम्लों के $pK_a$ मान 15 से अधिक होते हैं।

कार्बोक्सिलिक अम्ल खनिज अम्लों से दुर्बल होते हैं परंतु ऐल्कोहॉलों एवं अनेक सरल फ़ीनॉलों से (एथेनॉल के $pK_a$ का मान ~16 है तथा फ़ीनॉल का $pK_a$ मान 10 होता है।) प्रबल होते हैं। वास्तव में आपने अब तक जिन कार्बनिक यौगिकों का अध्ययन किया है उनमें कार्बोक्सिलिक अम्ल सर्वाधिक अम्लीय हैं। आपको पहले से ही ज्ञात है कि फ़ीनॉल ऐल्कोहॉल की अपेक्षा क्यों अधिक अम्लीय होते हैं। इसी प्रकार से कार्बोक्सिलिक अम्लों की फ़ीनॉलों की अपेक्षा उच्च अम्लता को समझा जा सकता है। कार्बोक्सिलिक अम्ल का संयुग्मी क्षारक, कार्बोक्सिलेट आयन, दो समान अनुनादी संरचनाओं द्वारा स्थायित्व प्राप्त करता है एवं इसमें ऋणावेश अधिक विद्युत ऋणी ऑक्सीजन परमाणु पर स्थित होते हैं। फ़ीनॉल का संयुग्मी क्षारक एक फीनॉक्साइड आयन होता है, जिसकी अनुनादी संरचनाएं असमान होती हैं तथा इनमें ऋणावेश अल्प विद्युतऋणी कार्बन परमाणु पर स्थित होता है। इसलिए फीनॉक्साइड आयन में अनुनाद उतना महत्वपूर्ण नहीं है जितना कार्बोक्सिलेट आयन में। कार्बोक्सिलेट आयन का ऋणावेश दो विद्युतऋणी ऑक्सीजन परमाणुओं पर विस्थानित होता है, जबकि फीनॉक्साइड आयन में यह ऋणावेश एक ऑक्सीजन परमाणु तथा कम विद्युतऋणी कार्बन परमाणु पर कम प्रभावशाली ढंग से विस्थानित होता है (एकक 11, कक्षा XII)। फलस्वरूप कार्बोक्सिलेट आयन, फ़ीनॉक्साइड आयन की तुलना में अधिक स्थायित्व प्राप्त होता है। अत: कार्बोक्सिलिक अम्ल फ़ीनॉलों की अपेक्षा अधिक अम्लीय होते हैं।



इलेक्ट्रॉन अपनयन करने वाले समूह (EWG) कार्बोक्सिलिक आयन को स्थायीकृत करते हैं जिससे अम्ल की सामर्थ्य बढ़ जाती है।



इलेक्ट्रॉन दाता समूह (EDG) कार्बोक्सिलेट आयन को अस्थायी बना देते हैं। और अम्ल को दुर्बल कर देते हैं।

**कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता पर प्रतिस्थापियों का प्रभाव**–प्रतिस्थापी संयुग्मी क्षारक के स्थायित्व को प्रभावित कर सकते हैं, अत: कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता को भी प्रभावित करते हैं। इलेक्ट्रॉन अपनयन करने वाले समूह प्रेरणिक और/या अनुनादी प्रभाव द्वारा ऋणावेश को विस्थानित करके संयुग्मी क्षारक को स्थायित्व प्रदान करते हैं और कार्बोक्सिलिक अम्ल की अम्लता बढ़ा देते हैं। इसके विपरीत इलेक्ट्रॉन दाता समूह संयुग्मी क्षारक को अस्थायित्व प्रदान करके अम्लता घटा देते हैं।



2022-23

निम्नलिखित समूहों का प्रभाव अम्लता बढ़ाने के क्रम में हैं।

Ph < I < Br < Cl < F < CN < $NO_2$ < $CF_3$

अतः निम्नलिखित अम्लों को उनकी घटती हुई अम्लता के आधार पर व्यवस्थित किया गया है ($pK_a$ मान क्रम पर आधारित)–

$CF_3COOH > CCl_3COOH > CHCl_2COOH > NO_2CH_2COOH > N{\text -}C{\text -}CH_2COOH >$

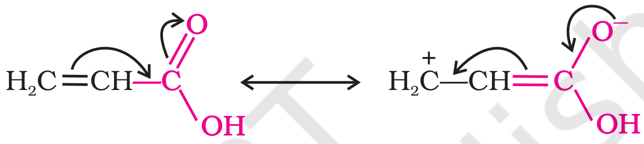
$FCH_2COOH > ClCH_2COOH > BrCH_2COOH > HCOOH > ClCH_2CH_2COOH >$

क्रमशः ←

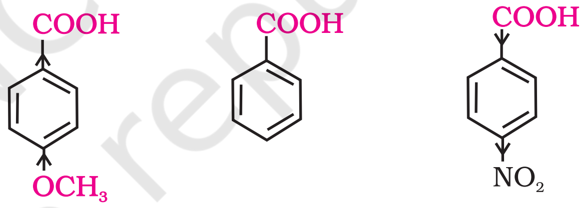
$C_6H_5COOH > C_6H_5CH_2COOH > CH_3COOH > CH_3CH_2COOH$

क्रमशः ←

कार्बोक्सिल समूह पर फ़ेनिल अथवा वाइनिल समूह के सीधे संयुक्त होने से संगत कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता बढ़ जाती है, जो नीचे दर्शाए गए अनुनाद प्रभाव के कारण अपेक्षित कमी के विपरीत है।



ऐसा कार्बोनिल समूह से संलग्नित $sp^2$ संकरित कार्बन की उच्च विद्युतऋणात्मकता के कारण होता है। ऐरोमैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल की फ़ेनिल वलय पर **इलेक्ट्रॉन अपनयन** करने वाले समूह की उपस्थिति अम्लता को बढ़ाती है जबकि इलेक्ट्रॉन दाता समूह की उपस्थिति अम्लता को घटाती है।

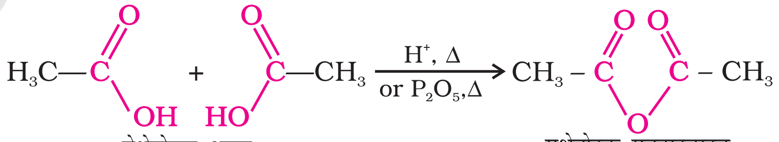


4–मेथॉक्सीबेन्ज़ोइक अम्ल ($pK_a$ = 4.46) | बेन्ज़ोइक अम्ल ($pK_a$ = 4.19) | 4–नाइट्रोबेन्ज़ोइक अम्ल ($pK_a$ = 3.41)

### 12.9.2 C–OH आबंध विदलन संबंधी अभिक्रियाएँ

1. **एनहाइड्राइड का विरचन**

कार्बोक्सिलिक अम्लों खनिज अम्लों जैसे $H_2SO_4$ अथवा $P_2O_5$ के साथ गर्म करने पर संगत एनहाइड्राइड बनते हैं।



ऐथेनोइक अम्ल — ऐथेनोइक एनहाइड्राइड

2. **एस्टरीकरण**

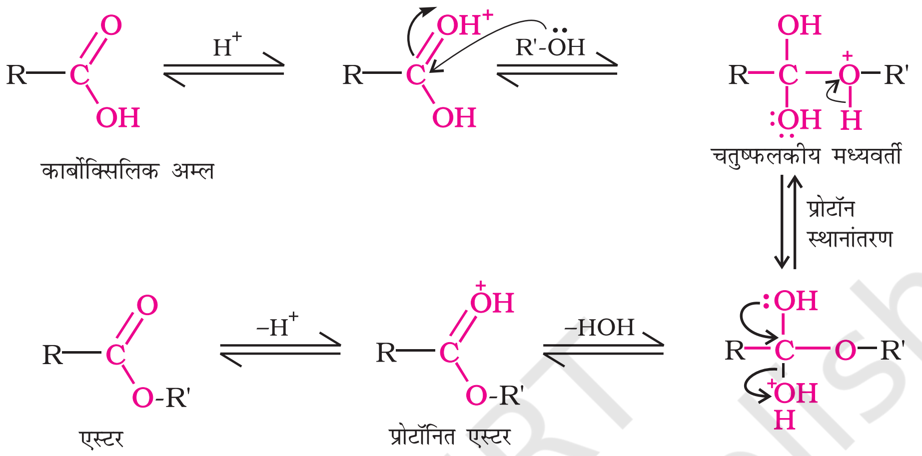
कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐल्कोहॉलों अथवा फीनॉलों द्वारा सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल अथवा हाइड्रोजन क्लोराइड गैस जैसे खनिज अम्ल उत्प्रेरकों की उपस्थिति में एस्टर बनाते हैं।

$$RCOOH + R'OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} RCOOR' + H_2O$$

© NCERT not to be republished

### कार्बोक्सिलिक अम्लों के एस्टरीकरण की क्रियाविधि

कार्बोक्सिलिक अम्लों का ऐल्कोहॉलों के साथ एस्टरीकरण एक प्रकार की नाभिकरागी ऐसिल प्रतिस्थापन अभिक्रिया है। कार्बोनिल की ऑक्सीजन का प्रोटॉनन कार्बोनिल समूह को ऐल्कोहॉल के नाभिकरागी योगज के लिए सक्रिय कर देता है। चतुष्फलकीय मध्यवर्ती में एक प्रोटॉन का स्थानांतरण हाइड्रॉक्सिल समूह को $-\overset{+}{O}H_2$ समूह में परिवर्तित कर देता है जो एक अधिक अच्छा अवशिष्ट समूह होने के कारण, उदासीन जल अणु के रूप में विलोपित हो जाता है। अंततः इस प्रकार निर्मित प्रोटॉनित एस्टर प्रोटॉन को त्यागकर एक एस्टर दे देती है।




3. **$PCl_5$, $PCl_3$ एवं $SOCl_2$ के साथ अभिक्रिया**

कार्बोक्सिलिक अम्लों का हाइड्रॉक्सिल समूह, ऐल्कोहॉलों के हाइड्रॉक्सिल समूह की भाँति व्यवहार करता है और फॉस्फोरस पेन्टाक्लोराइड ($PCl_5$), फॉस्फोरस ट्राइक्लोराइड ($PCl_3$) अथवा थायोनिल क्लोराइड ($SOCl_2$) के साथ अभिक्रिया द्वारा क्लोरीन परमाणु से प्रतिस्थापित हो जाता है। थायोनिल क्लोराइड को वरीयता दी जाती है, क्योंकि इस अभिक्रिया के दो अन्य उत्पाद गैसीय होते हैं, जो अभिक्रिया मिश्रण से बाहर निकल जाते हैं। इसलिए प्राप्त उत्पाद का परिशोधन सुगम हो जाता है।

$$RCOOH + PCl_5 \longrightarrow RCOCl + PCl_3 + HCl$$

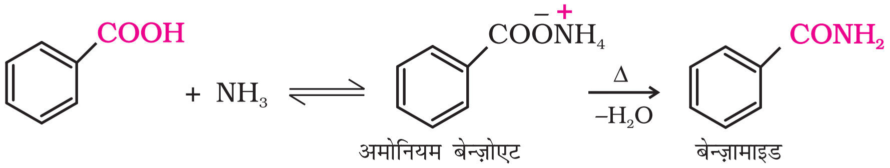
$$3RCOOH + PCl_3 \longrightarrow 3RCOCl + H_3PO_3$$

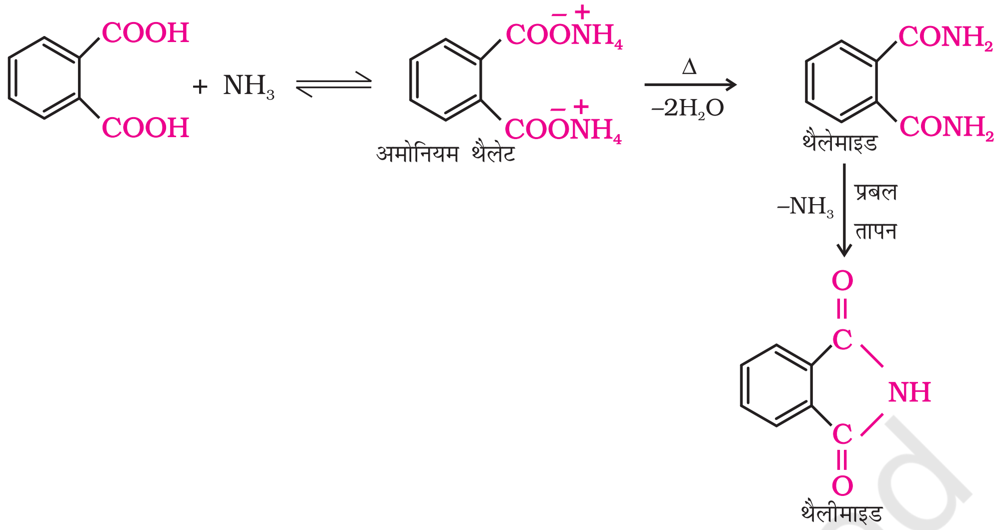
$$RCOOH + SOCl_2 \longrightarrow RCOCl + SO_2 + HCl$$

4. **अमोनिया के साथ अभिक्रिया**

कार्बोक्सिलिक अम्ल अमोनिया के साथ अभिक्रिया द्वारा अमोनियम लवण बनाते हैं जो अधिक उच्च ताप पर गर्म करने से ऐमाइड बनाते हैं। उदाहरणार्थ–

$$CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons \underset{\text{अमोनियम ऐसीटेट}}{CH_3CO\overset{-}{O}\overset{+}{N}H_4} \xrightarrow[-H_2O]{\Delta} \underset{\text{एसिटैमाइड}}{CH_3CONH_2}$$






## 12.9.3 कार्बोक्सिलिक समूह (–COOH) संबंधी अभिक्रियाएँ

**1. अपचयन**

कार्बोक्सिलिक अम्ल लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड अथवा डाइबोरेन द्वारा प्राथमिक ऐल्कोहॉलों में अपचित हो जाते हैं। डाइबोरेन, एस्टर, नाइट्रो, हैलो इत्यादि जैसे प्रकार्यात्मक समूहों को सरलतापूर्वक अपचित नहीं करता। सोडियम बोरोहाइड्राइड कार्बोक्सिल समूह को अपचित नहीं करता।

$$\text{R-COOH} \xrightarrow[\text{(ii) } H_3O^+]{\text{(i) } LiAlH_4/\text{ईथर} \quad \text{अथवा } B_2H_6} \text{R-}CH_2OH$$

**2. विकार्बोक्सिलन**

कार्बोक्सिलिक अम्लों के सोडियम लवणों को सोडालाइम (NaOH तथा CaO, 3:1 के अनुपात में) के साथ गरम करने पर कार्बन डाइऑक्साइड निकल जाती है एवं हाइड्रोकार्बन प्राप्त होते हैं। यह अभिक्रिया विकार्बोक्सिलन (Decarboxylation) कहलाती है।

$$\text{R-COONa} \xrightarrow[\text{ताप}]{\text{NaOH \& CaO}} \text{R-H} + Na_2CO_3$$

कार्बोक्सिलिक अम्लों के क्षार धातु लवणों के जलीय विलयन का वैद्युतअपघटन द्वारा विकार्बोक्सिलन हो जाता है तथा ऐसे हाइड्रोकार्बन निर्मित होते हैं जिसमें कार्बन परमाणुओं की संख्या, अम्ल के ऐल्किल समूह में उपस्थित कार्बन परमाणुओं की संख्या से दुगुनी होती है। इस अभिक्रिया को **कोल्बे वैद्युत्-अपघटन (Kolbe Electrolysis)** कहते हैं (एकक 13, कक्षा XI)।

## 12.9.4 हाइड्रोकार्बन भाग में प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ

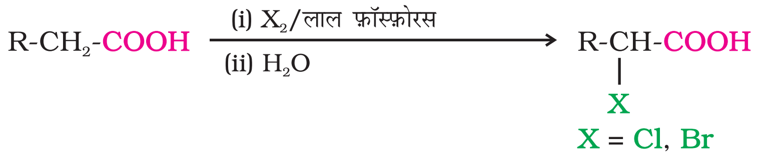
**1. हैलोजनन**

ऐसे कार्बोक्सिलिक अम्ल जिनमें α-हाइड्रोजन विद्यमान होता है, लाल फ़ॉस्फ़ोरस की अल्प मात्रा की उपस्थिति में क्लोरीन अथवा ब्रोमीन के साथ अभिक्रिया द्वारा α-हैलोकार्बोक्सिलिक अम्ल देते हैं। इस अभिक्रिया को **हेलफोलार्ड जेलिंस्की अभिक्रिया (Hell-Volhard-Zelinsky Reaction)** कहते हैं।





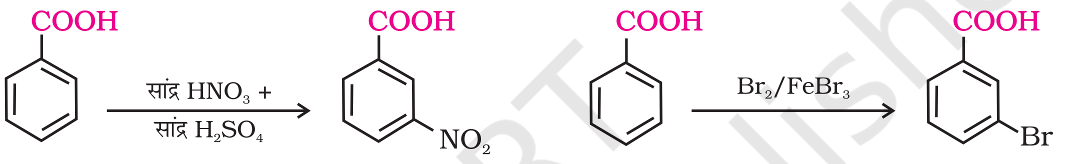
© NCERT not to be republished




α – हैलोकार्बोक्सिलिक अम्ल

**2. वलय प्रतिस्थापन**

ऐरोमेटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं प्रदर्शित करते हैं, जिनमें कार्बोक्सिल समूह एक निष्क्रियक एवं *मेटा*–निर्देशी समूह की भाँति व्यवहार करता है। ऐरोमेटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल **फ्रीडेल-क्राफ्ट्स (Friedel Crafts) अभिक्रिया** प्रदर्शित नहीं करते। (चूँकि कार्बोक्सिल समूह निष्क्रियक समूह है एवं उत्प्रेरक ऐलुमिनियम क्लोराइड (लूईस अम्ल) कार्बोक्सिल समूह से आबंधित हो जाता है।




*m*-नाइट्रोबेन्ज़ोइक अम्ल     *m*-ब्रोमोबेन्ज़ोइक अम्ल

### पाठ्यनिहित प्रश्न

**12.8** नीचे प्रदर्शित अम्लों के प्रत्येक युग्म में कौन सा अम्ल अधिक प्रबल है?

(i) $CH_3CO_2H$ अथवा $CH_2FCO_2H$

(ii) $CH_2FCO_2H$ अथवा $CH_2ClCO_2H$

(iii) $CH_2FCH_2CH_2CO_2H$ अथवा $CH_3CHFCH_2CO_2H$

(iv)


## 12.10 कार्बोक्सिलिक अम्लों के उपयोग

मेथेनॉइक अम्ल रबर, वस्त्र, रँगाई, चमड़ा एवं इलेक्ट्रोप्लेटिंग उद्योगों में उपयोग में आता है। एथेनॉइक अम्ल विलायक के रूप में तथा खाद्य उद्योगों में सिरके के रूप में उपयोग किया जाता है। **हैक्सेनडाइओइक** अम्ल का उपयोग नाइलोन-6,6 के निर्माण में होता है। बेन्ज़ोइक अम्ल की एस्टरों का उपयोग सुगंध द्रव्यों में होता है। सोडियम बेन्ज़ोएट का उपयोग खाद्य परिरक्षण में होता है। उच्चतर वसीय अम्लों का उपयोग साबुन एवं अपमार्जकों के उत्पादन में किया जाता है।

© NCERT not to be republished

## सारांश

**ऐल्डिहाइड, कीटोन एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल,** कार्बनिक यौगिकों के कुछ महत्वपूर्ण वर्ग हैं जिनमें कार्बोनिल समूह उपस्थित हैं। ये अत्यधिक ध्रुवीय अणु होते हैं। अतः ये हाइड्रोकार्बनों एवं तुलनीय आण्विक द्रव्यमानों वाले ईथरों जैसे कम ध्रुवीय यौगिकों की तुलना में अधिक ताप पर उबलते हैं। इनके निम्नतर सदस्य जल में अत्यधिक विलेय होते हैं, क्योंकि ये जल के साथ हाइड्रोजन आबंध बना सकते हैं। उच्चतर सदस्य अत्यधिक लंबी जल विरागी कार्बन शृंखला की उपस्थिति के कारण जल में अविलेय होते हैं किंतु सामान्य कार्बनिक विलायकों में विलेय होते हैं। ऐल्डिहाइडों को प्राथमिक ऐल्कोहॉलों के विहाइड्रोजनन या नियंत्रित ऑक्सीकरण अथवा ऐसिल हैलाइडों के नियंत्रित अपचयन द्वारा विरचित किया जा सकता है। ऐरोमेटिक ऐल्डीहाइड भी ऑक्सीकरण द्वारा निम्न प्रकार से बनाए जा सकते हैं।

1. ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड की उपस्थिति में मेथिल बेन्ज़ीनों के क्रोमिलक्लोराइड अथवा $CrO_3$ द्वारा ऑक्सीकरण से।
2. निर्जल ऐलुमिनियम क्लोराइड या क्यूप्रस क्लोराइड की उपस्थिति में ऐरीनो के कार्बनमोनोक्साइड एवं हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा फार्मिलन।
3. बैन्जल क्लोराइड के जलअपघटन द्वारा।

कीटोनों को द्वितीयक ऐल्कोहॉलों के ऑक्सीकरण और ऐल्काइनों के जलयोजन (Hydration) से विरचित किया जाता है। कीटोनों को ऐसिल क्लोराइड की डाइऐल्किल कैडमियम के साथ अभिक्रिया द्वारा भी बनाया जा सकता है। ऐरोमैटिक कीटोनों को विरचित करने की एक अच्छी विधि ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों का ऐसिल क्लोराइडों तथा ऐनहाइड्राइडों द्वारा **फ्रीडेल क्राफ्ट्स ऐसिलीनन** है। ऐल्डिहाइड एवं कीटोन दोनों ही ऐल्कीनों के ओज़ोनन द्वारा विरचित किए जा सकते हैं। ऐल्डिहाइड एवं कीटोन HCN, $NaHSO_3$ ऐल्कोहालों (या डाइऑलों), अमोनिया व्युत्पन्नों और **ग्रीन्यार अभिकर्मकों** जैसे अनेक नाभिकरागियों (Nucleophiles) के साथ कार्बोनिल समूह पर नाभिकरागी योगज अभिक्रियाएं देते हैं। ऐल्डिहाइड एवं कीटोनों में उपस्थित $\alpha$-हाइड्रोजन अम्लीय होते हैं। अतः कम से कम एक $\alpha$–हाइड्रोजन युक्त ऐल्डिहाइड एवं कीटोन क्षार की उपस्थिति में **ऐल्डोल संघनन** द्वारा क्रमशः $\alpha$-हाइड्रॉक्सीऐल्डिहाइड (ऐल्डोल) एवं $\beta$-हाइड्रॉक्सीकीटोन (कीटोल) बनाते हैं। ऐसे ऐल्डिहाइड जिनमें $\alpha$-हाइड्रोजन नहीं होता है सांद्र क्षार की उपस्थिति में **कैनिज़ारो अभिक्रिया** देते हैं। $LiAlH_4$ $NaBH_4$ या उत्प्रेरित हाइड्रोजनन से ऐल्डिहाइड एवं कीटोन अपचित होकर ऐल्कोहॉल बनाते हैं। ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों का कार्बोनिल समूह **क्लीमेन्सन अपचयन** या **वोल्फ किश्नर अपचयन** द्वारा मेथैलीन समूह में अपचयित हो जाता है। **टॉलेन अभिकर्मक** एवं **फेलिंग विलयन** के समान मृदु ऑक्सीकरण अभिकर्मक ऐल्डिहाइडों को आसानी से कार्बोक्सिलिक अम्लों में ऑक्सीकृत कर देते हैं। इन ऑक्सीकरण अभिक्रियाओं का उपयोग ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों में विभेद करने में किया जाता है। कार्बोक्सिलिक अम्लों का विरचन प्राथमिक ऐल्कोहॉलों, ऐल्डिहाइडों एवं ऐल्कीनों के ऑक्सीकरण, नाइट्राइलों के जलअपघटन और ग्रीन्यार अभिकर्मकों की कार्बन डाइऑक्साइड द्वारा किया जाता है। ऐरोमैटिक कार्बोक्सिलिक अम्लों को भी पार्श्व शृंखला वाले ऐल्किलबेन्ज़ीन के ऑक्सीकरण से विरचित किया जा सकता है। यद्यपि कार्बोक्सिलिक अम्ल खनिज अम्लों की तुलना में बहुत दुर्बल होते हैं, किंतु ऐल्कोहॉलों एवं अधिकतर अतिसरल फ़ीनॉलों से काफी अधिक अम्लीय होते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्लों को $LiAlH_4$ या इससे बेहतर ईथर विलयन में डाइबोरेन द्वारा प्राथमिक ऐल्कोहॉलों में अपचित किया जा सकता है। कार्बोक्सिलिक अम्लों का लाल फॉस्फोरस की उपस्थिति में $Cl_2$ या $Br_2$ के साथ $\alpha$-हैलोजनन होता है (**हेलफोलार्ड जेलिंसकी अभिक्रिया**)। मेथेनैल, ऐथेनैल, प्रोपेनोन, बेन्ज़ैल्डिहाइड, फॉर्मिक अम्ल, ऐसीटिक अम्ल, बेन्ज़ोइक अम्ल आदि अनेक कार्बोनिल यौगिक उद्योगों में महत्वपूर्ण हैं।

## अभ्यास

**12.1** निम्नलिखित पदों (शब्दों) से आप क्या समझते हैं? प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए।

(i) सायनोहाइड्रिन
(ii) ऐसीटल
(iii) सेमीकार्बेजोन
(iv) ऐल्डोल
(v) हेमीऐसीटेल
(vi) ऑक्सिम
(vii) कीटैल
(viii) इमीन
(ix) 2, 4 - DNP व्युत्पन्न
(x) शिफ-क्षारक

**12.2** निम्नलिखित यौगिकों के आईयूपीएसी (IUPAC) नामपद्धति में नाम लिखिए –

(i) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CHO$

(ii) $CH_3CH_2COCH(C_2H_5)CH_2CH_2Cl$

(iii) $CH_3CH=CHCHO$

(iv) $CH_3COCH_2COCH_3$

(v) $CH_3CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2COCH_3$

(vi) $(CH_3)_3CCH_2COOH$

(vii) $OHCC_6H_4CHO$-*p*

**12.3** निम्नलिखित यौगिकों की संरचना बनाइए।

(i) 3-मेथिलब्यूटेनैल

(ii) *p*-नाइट्रोप्रोपिओफीनोन

(iii) *p*-मेथिलबेन्ज़ैल्डिहाइड

(iv) 4-मेथिलपेन्ट-3-ईन-2-ओन

(v) 4-क्लोरोपेन्टेन-2-ऑन

(vi) 3-ब्रोमो-4-फेनिल पेन्टेनॉइक अम्ल

(vii) *p,p′*–डाइहाइड्रॉक्सीबेन्ज़ोफीनोन

(viii) हेक्स-2-ईन-4-आइनोइक अम्ल

**12.4** निम्नलिखित ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों के आईयूपीएसी (IUPAC) नाम लिखिए और जहाँ संभव हो सके साधारण नाम भी दीजिए।

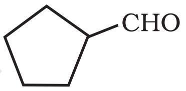
(i) $CH_3CO(CH_2)_4CH_3$

(ii) $CH_3CH_2CHBrCH_2CH(CH_3)CHO$

(iii) $CH_3(CH_2)_5CHO$

(iv) Ph-CH=CH-CHO

(v)




(vi) PhCOPh

**12.5** निम्नलिखित व्युत्पन्नों की संरचना बनाइए–

(i) बेन्जेल्डिहाइड का 2,4-डाइनाइट्रोफेनिलहाइड्रेजोन

(ii) साइक्लोप्रोपेनोन ऑक्सिम

(iii) ऐसीटैल्डिहाइडडाइमेथिलऐसीटैल

(iv) साइक्लोब्यूटेनोन का सेमीकार्बेज़ोन

(v) हेक्सेन-3-ओन का एथिलीन कीटेल

(vi) फॉर्मेल्डिहाइड का मेथिल हेमीऐसीटेल

**12.6** साइक्लोहेक्सेनकार्बेल्डिहाइड की निम्नलिखित अभिकर्मकों के साथ अभिक्रिया से बनने वाले उत्पादों को पहचानिए–

(i) PhMgBr एवं तत्पश्चात् $H_3O^+$

(ii) टॉलेन अभिकर्मक

(iii) सेमीकार्बेज़ाइड एवं दुर्बल अम्ल

(iv) एथेनॉल का आधिक्य तथा अम्ल

(v) ज़िंक अमलगम एवं तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल

**12.7** निम्नलिखित में से कौन से यौगिकों में ऐल्डोल संघनन होगा, किनमें कैनिज़ारो अभिक्रिया होगी और किनमें उपरोक्त में से कोई क्रिया नहीं होगी? ऐल्डोल संघनन तथा कैनिज़ारो अभिक्रिया में संभावित उत्पादों की संरचना लिखिए।

(i) मेथेनैल

(ii) 2-मेथिलपेन्टेनैल

(iii) बेन्ज़ैल्डिहाइड

(iv) बेन्ज़ोफ़ीनॉन

(v) साइक्लोहेक्सेनोन

(vi) 1-फेनिलप्रोपेनोन

(vii) फेनिलऐसीटैल्डिहाइड

(viii) ब्यूटेन-1-ऑल

(ix) 2,2-डाइमेथिलब्यूटेनैल

**12.8** एथेनैल को निम्नलिखित यौगिकों में कैसे परिवर्तित करेंगे?

(i) ब्यूटेन-1,3-डाईऑल (ii) ब्यूट-2-ईनैल (iii) ब्यूट-2-इनॉइक अम्ल

**12.9** प्रोपेनैल एवं ब्यूटेनैल के एल्डोल संघनन से बनने वाले चार संभावित उत्पादों के नाम एवं संरचना सूत्र लिखिए। प्रत्येक में बताइए कि कौन सा ऐल्डिहाइड नाभिकरागी और कौन सा इलेक्ट्रॉनरागी होगा?

**12.10** एक कार्बनिक यौगिक जिसका अणुसूत्र $C_9H_{10}O$ है 2,4 DNP व्युत्पन्न बनाता है, टॉलेन अभिकर्मक को अपचित करता है तथा कैनिज़ारो अभिक्रिया देता है। प्रबल ऑक्सीकरण पर वह 1,2-बेन्ज़ीनडाईकार्बोक्सिलिक अम्ल बनाता है। यौगिक को पहचानिए।

**12.11** एक कार्बनिक यौगिक 'क' (आण्विक सूत्र, $C_8H_{16}O_2$) को तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ जलअपघटित करने के उपरांत एक कार्बोक्सिलिक अम्ल 'ख' एवं एक ऐल्कोहॉल 'ग' प्राप्त हुई। 'ग' को क्रोमिक अम्ल के साथ ऑक्सीकृत करने पर 'ख' उत्पन्न होता है। 'ग' निर्जलीकरण पर ब्यूट-1-ईन देता है। अभिक्रियाओं में प्रयुक्त होने वाली सभी रासायनिक समीकरणों को लिखिए।

not to be republished © NCERT

**12.12** निम्नलिखित यौगिकों को उनसे संबंधित (कोष्ठकों में दिए गए) गुणधर्मों के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए–

(i) ऐसीटैल्डिहाइड, ऐसीटोन, डाइ-*तृतीयक*-ब्यूटिलकीटोन, मेथिल*तृतीयक*-ब्यूटिलकीटोन (HCN के प्रति अभिक्रियाशीलता)

(ii) $CH_3CH_2CH(Br)COOH$, $CH_3CH(Br)CH_2COOH$, $(CH_3)_2CHCOOH$, $CH_3CH_2CH_2COOH$ (अम्लता के क्रम में)

(iii) बेन्ज़ोइक अम्ल; 4-नाइट्रोबेन्ज़ोइक अम्ल; 3,4-डाईनाइट्रोबेन्ज़ोइक अम्ल; 4-मेथॉक्सी बेन्ज़ोइक अम्ल (अम्लता की सामर्थ्य के क्रम में)

**12.13** निम्नलिखित यौगिक युगलों में विभेद करने के लिए सरल रासायनिक परीक्षणों को दीजिए–

(i) प्रोपेनैल एवं प्रोपेनोन
(ii) एसीटोफीनॉन एवं बेन्ज़ोफ़ीनोन
(iii) फ़ीनॉल एवं बेन्ज़ोइक अम्ल
(iv) बेन्ज़ोइक अम्ल एवं एथिनबेन्ज़ोएट
(v) पेन्टेन-2-ऑन एवं पेन्टेन-3-ऑन
(vi) बेन्ज़ैल्डिहाइड एवं एसीटोफ़ीनोन
(vii) एथेनैल एवं प्रोपेनैल

**12.14** बेन्ज़ीन से निम्नलिखित यौगिकों का विरचन आप किस प्रकार करेंगे? आप कोई भी अकार्बनिक अभिकर्मक एवं कोई भी कार्बनिक अभिकर्मक, जिसमें एक से अधिक कार्बन न हो, का उपयोग कर सकते हैं।

(i) मेथिल बेन्ज़ोएट
(ii) *m*-नाइट्रोबेन्ज़ोइक अम्ल
(iii) *p*-नाइट्रोबेन्ज़ोइक अम्ल
(iv) फ़ेनिलऐसीटिक अम्ल
(v) *p*-नाइट्रोबेन्ज़ैल्डिहाइड

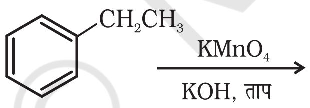
**12.15** आप निम्नलिखित रूपांतरणों को अधिकतम दो चरणों में किस प्रकार से संपन्न करेंगे?

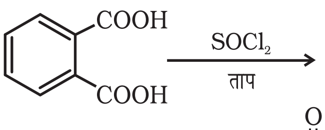
(i) प्रोपेनोन से प्रोपीन
(ii) बेन्ज़ोइक अम्ल से बेन्ज़ैल्डिहाइड
(iii) ऐथेनॉल से 3-हाइड्रॉक्सीब्यूटेनैल
(iv) बेन्ज़ीन से *m*-नाइट्रोऐसीटोफ़ीनोन
(v) बेन्ज़ैल्डिहाइड से बेन्ज़ोफ़ीनॉन
(vi) ब्रोमोबेन्ज़ीन से 1-फ़ेनिलएथेनॉल
(vii) बेन्ज़ैल्डिहाइड से 3-फ़ेनिलप्रोपेन-1-ऑल
(viii) बेन्ज़ैल्डिहाइड से α-हाइड्रॉक्सीफ़ेनिलऐसीटिक अम्ल
(ix) बेन्ज़ोइक अम्ल से *m*- नाइट्रोबेन्ज़िल ऐल्कोहॉल

**12.16** निम्नलिखित पदों (शब्दों) का वर्णन करो–

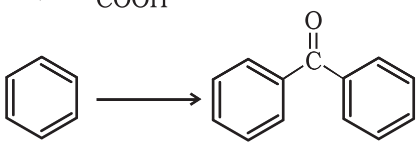
(i) ऐसीटिलिनन
(ii) कैनिज़ारो अभिक्रिया
(iii) क्रॉस ऐल्डोल संघनन
(iv) विकार्बोक्सिलन

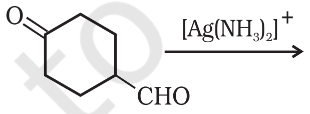
**12.17** निम्नलिखित प्रत्येक संश्लेषण में छूटे हुए प्रारंभिक पदार्थ, अभिकर्मक अथवा उत्पादों को लिखकर पूर्ण कीजिए–

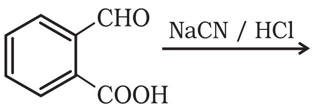
(i) 


(ii) 


(iii) $C_6H_5CHO \xrightarrow{H_2NCONHNH_2}$

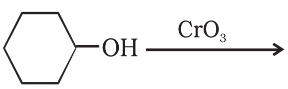
(iv) 


(v) 

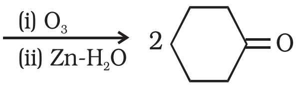

(vi) 


(vii) $C_6H_5CHO + CH_3CH_2CHO \xrightarrow[\triangle]{\text{तनु } NaOH}$

(viii) $CH_3COCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow[\text{(ii) } H^+]{\text{(i) } NaBH_4}$

(ix) 


(x)


(xi) 


© NCERT not to be republished

**12.18** निम्नलिखित के संभावित कारण दीजिए–

(i) साइक्लोहेक्सेनोन अच्छी लब्धि में सायनोहाइड्रिन बनाता है। परंतु 2, 2, 6–ट्राइमेथिलसाइक्लोहेक्सेनोन ऐसा नहीं करता।

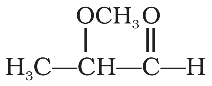
(ii) सेमीकार्बोज़ाइड में दो -$NH_2$ समूह होते हैं, परंतु केवल एक -$NH_2$ समूह ही सेमीकार्बेज़ोन विरचन में प्रयुक्त होता है।

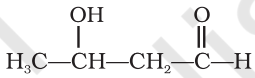
(iii) कार्बोक्सिलिक अम्ल एवं ऐल्कोहॉल से, अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में एस्टर के विरचन के समय जल अथवा एस्टर जैसे ही निर्मित होता है उसको निकाल दिया जाना चाहिए।

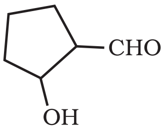
**12.19** एक कार्बनिक यौगिक में 69.77% कार्बन 11.63% हाइड्रोजन तथा शेष ऑक्सीजन है। यौगिक का आण्विक द्रव्यमान 86 है। यह टॉलेन अभिकर्मक को अपचित नहीं करता परंतु सोडियम हाइड्रोजनसल्फाइट के साथ योगज यौगिक देता है तथा आयोडोफार्म परीक्षण देता है। प्रबल ऑक्सीकरण पर एथेनॉइक तथा प्रोपेनॉइक अम्ल देता है। यौगिक की संभावित संरचना लिखिए।

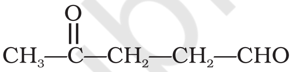
**12.20** यद्यपि फ़ीनॉक्साइड आयन की अनुनादी संरचनाएं कार्बोक्सिलेट आयन की तुलना में अधिक है परंतु कार्बोक्सिलिक अम्ल फ़ीनॉल की अपेक्षा प्रबल अम्ल है। क्यों?

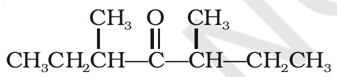
## कुछ पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर

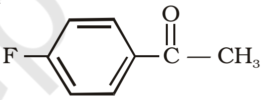
**12.1** (i) 

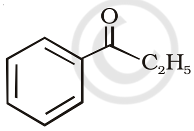

(ii) 

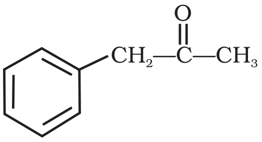

(iii) 

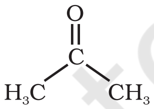

(iv) 

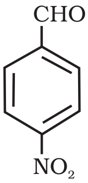

(v) 


(vi) 


**12.2** (i) 


(ii) 

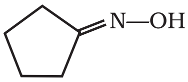

(iii) 

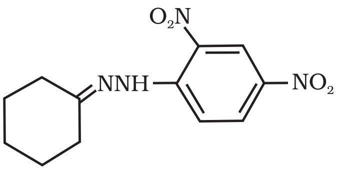

(iv) 


**12.3** $CH_3$-$CH_2$-$CH_3$<$CH_3$-O-$CH_3$<$CH_3$-CHO<$CH_3CH_2OH$

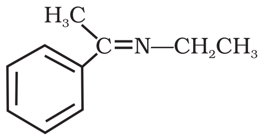
**12.4** (i) ब्यूटेनोन < प्रोपेनोन < प्रोपेनैल < एथेनैल

(ii) ऐसीटोफ़ीनोन < *p*-टॉलूऐल्डिहाइड < बेन्ज़ैल्डिहाइड < *p*-नाइट्रोबेन्ज़ैल्डिहाइड

**12.5** (i) 

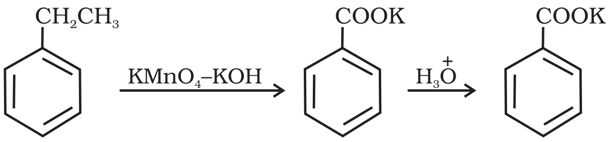

(ii) 

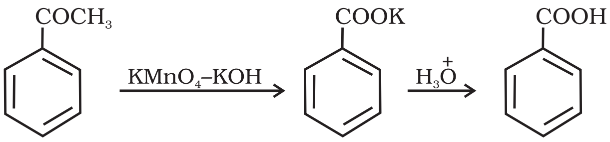

© NCERT not to be republished

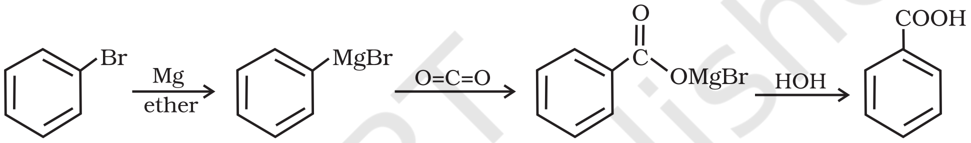
(iii) $R-CH=CH-CH=N-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ (iv) 

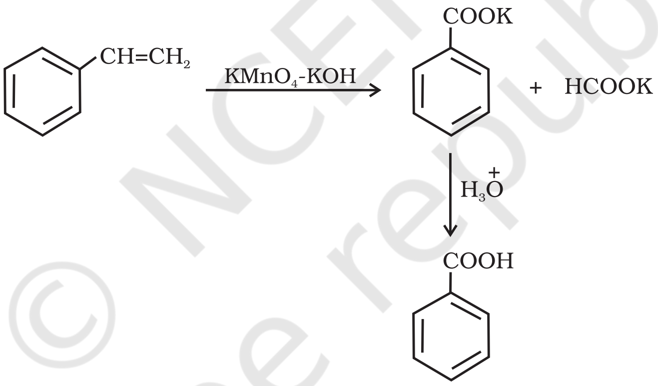

**12.6** (i) 3-फ़ेनिलप्रोपेनॉइक अम्ल (ii) 3-मेथिलब्यूट-2-इनोइक अम्ल

(iii) 2-मेथिलसाइक्लोपेन्टेनकार्बोक्सिलिक अम्ल (iv) 2,4,6-ट्राईनाइट्रोबेन्ज़ोइक अम्ल

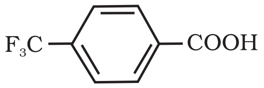
**12.7** (i) 


(ii) 


(iii) 


(iv) 


**12.8** (i) $CH_2FCOOH$ (ii) $CH_2FCOOH$

(iii) $CH_3CHFCH_2COOH$ (iv) 


© NCERT not to be republished

12088CH13

# एकक 13

# ऐमीन

## उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप –

- ऐमीनों की अमोनिया के व्युत्पन्न के रूप में व्याख्या कर सकेंगे, जिसकी संरचना पिरैमिडी होती है;
- ऐमीनों का प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीनों में वर्गीकरण कर सकेंगे;
- ऐमीनों का सामान्य एवं IUPAC पद्धति से नामकरण कर सकेंगे;
- ऐमीनों के विरचन की कुछ महत्वपूर्ण विधियों का वर्णन कर सकेंगे;
- ऐमीनों के गुणों की व्याख्या कर सकेंगे;
- प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीनों में विभेद कर सकेंगे;
- डाइऐज़ोनियम लवणों के विरचन की विधियों तथा ऐरोमैटिक श्रेणी के यौगिकों के संश्लेषण में, जिनमें ऐज़ोरंजक भी हैं, इनके महत्व का वर्णन कर सकेंगे।

*ऐमीनों का मुख्य व्यावसायिक उपयोग औषधियों और तंतुओं के संश्लेषण में मध्यवर्तियों के रूप में होता है।*

ऐमीन, अमोनिया अणु से एक अथवा अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं के ऐल्किल अथवा ऐरिल समूहों द्वारा विस्थापन से प्राप्त कार्बनिक यौगिकों का एक महत्वपूर्ण वर्ग बनाती हैं। प्रकृति में ये प्रोटीन, विटामिन, ऐल्केलॉइड तथा हॉर्मोनों में पाए जाती हैं। संश्लेषित उदाहरणों में बहुलक, रंजक और औषध सम्मिलित हैं। दो जैव-सक्रिय यौगिक, मुख्यतया – ऐड्रीनलिन और इफेड्रिन, का उपयोग रक्त-चाप बढ़ाने के लिए किया जाता है दोनों में ही द्वितीयक ऐमीनों समूह होता है। एक संश्लेषित यौगिक 'नोवोकेन' का उपयोग दंतचिकित्सा में निश्चेतक के रूप में किया जाता है। प्रसिद्ध प्रतिहिस्टैमिन 'बैनैड्रिल' में भी तृतीयक ऐमीनो समूह उपस्थित है। चतुष्क अमोनियम लवणों का प्रयोग पृष्ठसक्रियक के रूप में होता है। डाइऐज़ोनियम लवण, रंजकों सहित विभिन्न ऐरोमैटिक यौगिकों को बनाने में मध्यवर्ती होते हैं। इस एकक में आप ऐमीन एवं डाइऐज़ोनियम लवणों के विषय में विस्तृत जानकारी प्राप्त करेंगे।

## I. ऐमीन

ऐमीन को अमोनिया के एक, दो अथवा तीनों हाइड्रोजन परमाणुओं को ऐल्किल और/अथवा ऐरिल समूहों द्वारा विस्थापित कर प्राप्त हुए व्युत्पन्न के रूप में माना जा सकता है।

उदाहरणार्थ–

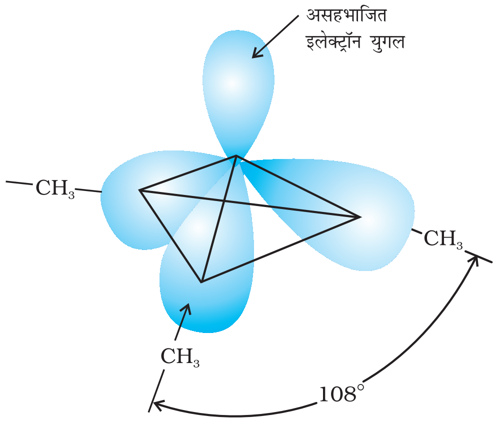
$$CH_3\text{–}NH_2,\ C_6H_5\text{–}NH_2,\ CH_3\text{–}NH\text{–}CH_3,\ CH_3\text{–}N\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

## 13.1 ऐमीनों की संरचना

अमोनिया की भाँति, ऐमीन का नाइट्रोजन परमाणु त्रिसंयोजी है एवं इस पर एक असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल है। ऐमीन में नाइट्रोजन के कक्षक $sp^3$ संकरित होते हैं तथा ऐमीन की आकृति पिरैमिडी होती है। नाइट्रोजन के तीनों $sp^3$ संकरित कक्षकों में से प्रत्येक ऐमीन के संगठन के अनुसार हाइड्रोजन अथवा कार्बन के कक्षकों से अतिव्यापन करता है। सभी ऐमीनों में नाइट्रोजन के चौथे कक्षक में एक असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल स्थित रहता है। असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल

© NCERT not to be republished

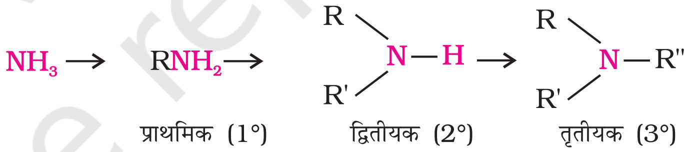
की उपस्थिति के कारण C–N–E कोण (जहाँ E = C अथवा H है), 109.5° से कम होता है। उदाहरण के लिए यह कोण ट्राईमेथिलऐमीन में 108° होता है जैसा कि चित्र 13.1 में दर्शाया गया है।




*चित्र 13.1–ट्राईमेथिलऐमीन की पिरैमिडी आकृति*

## 13.2 वर्गीकरण

अमोनिया अणु में ऐल्किल अथवा ऐरिल समूहों द्वारा प्रतिस्थापित हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या के आधार पर ऐमीनों का वर्गीकरण, प्राथमिक (1°), द्वितीयक (2°) तथा तृतीयक (3°) में किया जाता है। यदि अमोनिया में एक हाइड्रोजन परमाणु R अथवा Ar से प्रतिस्थापित हो तो हमें प्राथमिक (1°) एमीन $R\text{-}NH_2$ अथवा $Ar\text{-}NH_2$ प्राप्त होती है। यदि अमोनिया के दो हाइड्रोजन परमाणु अथवा $R\text{-}NH_2$ के एक हाइड्रोजन का प्रतिस्थापन अन्य ऐल्किल/ऐरिल (R') समूह से होता है तब आप क्या प्राप्त करेंगे? आपको द्वितीयक एमीन, R-NH-R' प्राप्त होगी। दूसरा एल्किल/ऐरिल समूह समान अथवा भिन्न हो सकता है। एक और हाइड्रोजन परमाणु का विस्थापन ऐल्किल/ऐरिल समूह से होने पर तृतीयक ऐमीन बनती है। यदि सभी ऐल्किल अथवा ऐरिल समूह समान हों तो ऐमीन को 'सरल' तथा भिन्न होने पर 'मिश्रित' कहते हैं।




## 13.3 नामपद्धति

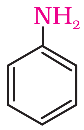
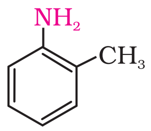
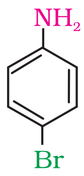
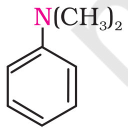
सामान्य पद्धति में ऐलिफैटिक ऐमीन का नामकरण ऐमीन शब्द में पूर्वलग्न ऐल्किल लगाकर एक शब्द में, यानी ऐल्किलऐमीन के रूप में किया जाता है, जैसे– मेथिलऐमीन। द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीनों में जब दो अथवा अधिक समूह समान होते हैं तब ऐल्किल समूह के नाम से पहले पूर्वलग्न डाइ अथवा ट्राइ का प्रयोग किया जाता है। आईयूपीएसी पद्धति में ऐमीनों का नामकरण **ऐल्केनेमीन** के रूप में होता है। उदाहरणार्थ $CH_3\,NH_2$ का नाम मेथेनेमीन है। यदि मुख्य शृंखला में एक से अधिक स्थानों पर ऐमीन समूह उपस्थित हों तब ऐमीन समूहों की स्थिति कार्बन परमाणु की संख्या जिससे ये जुड़े हों, से व्यक्त कर डाइ, ट्राइ आदि उपयुक्त पूर्वलग्न लगाकर निर्दिष्ट की जाती है। हाइड्रोकार्बन भाग का अनुलग्न बनाए रखा जाता है। उदाहरणार्थ– $H_2N\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}NH_2$ का नाम एथेन-1, 2-डाइऐमीन है।

द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीन में N को छोटे एल्किल समूह के साथ जोड़कर विस्थापक के रूप में प्रयुक्त करते हैं। उदाहरणार्थ $CH_3NH\,CH_2CH_3$ का नाम है N–मेथिलऐथनामीन तथा $(CH_3CH_2)_3N$ का नाम है N, N–डाइएथिलऐथनामीन। अधिक उदाहरण सारणी 13. 1 में दिए हैं। सबसे लम्बी कार्बन शृंखला को मुख्य शृंखला मानते हैं।

© NCERT not to be republished

ऐरिल ऐमीनों में $-NH_2$ समूह बेन्ज़ीन वलय से सीधे जुड़ा रहता है। ऐरिल ऐमीन का सबसे सरल उदाहरण $C_6H_5NH_2$ है। सामान्य पद्धति में इसे ऐनिलीन कहते हैं। यह आइयूपीएसी पद्धति में भी स्वीकार्य नाम है। ऐरिल एमीन का नामकरण करते समय ऐरीन के अंग्रेज़ी में लिखे नाम के अंत में से 'e' अनुलग्न का प्रतिस्थापन एमीन ('amine') शब्द से करते हैं। अतः आइयूपीएसी पद्धति में $C_6H_5-NH_2$ का नाम बेन्ज़ीनेमीन होगा। सारणी 13.1 में कुछ एल्किल एवं ऐरिल ऐमीनों के सामान्य एवं आइयूपीएसी नाम में दिए गए हैं।

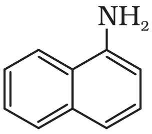
**सारणी 13.1–कुछ ऐल्किल एवं ऐरिल ऐमीनों की नामपद्धति**

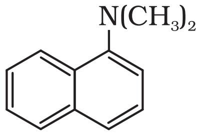
| ऐमीन | सामान्य नाम | आइयूपीएसी नाम |
|---|---|---|
| $CH_3-CH_2-NH_2$ | एथिलऐमीन | ऐथेनेमीन |
| $CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$ | *n*-प्रोपिलऐमीन | प्रोपेन-1-ऐमीन |
| $CH_3-\underset{NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3$ | *iso*- प्रोपिलऐमीन | प्रोपेन-2-ऐमीन |
| $CH_3-\underset{H}{\underset{\vert}{N}}-CH_2-CH_3$ | ऐथिलमेथिलऐमीन | N-मेथिलएथेनेमीन |
| $CH_3-\underset{CH_3}{\underset{\vert}{N}}-CH_3$ | ट्राईमेथिलऐमीन | N,N-डाइमेथिलमेथेनेमीन |
| $C_2H_5-\underset{C_2H_5}{\underset{\vert}{N}}-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H_2-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_3$ | N,N-डाईएथिलब्यूटिलऐमीन | N,N-डाइएथिलब्यूटेन-1-ऐमीन |
| $NH_2-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H_2$ | ऐलिलऐमीन | प्रोप-2-ईन-1-ऐमीन |
| $NH_2-(CH_2)_6-NH_2$ | हेक्सामेथिलीन डाइऐमीन | हेक्सेन-1, 6-डाइऐमीन |
|   | ऐनिलीन | ऐनिलीन अथवा बेन्ज़ीनेमीन |
|   | *o*-टॉलूडीन | 2-मेथिलऐनीलीन |
|   | *p*-ब्रोमोऐनिलीन | 4-ब्रोमोबेन्ज़ीनेमीन अथवा -ब्रोमोऐनीलीन |
|   | N,N-डाइमेथिलऐनिलीन | N,N-डाइमेथिलबेन्ज़ीनेमीन |

© NCERT not to be republished

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**13.1** निम्नलिखित ऐमीनों को प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक ऐमीनों में वर्गीकृत कीजिए–

(i) 

(ii) 

(iii) $(C_2H_5)_2CHNH_2$ (iv) $(C_2H_5)_2NH$

**13.2** (i) अणु सूत्र $C_4H_{11}N$ से प्राप्त विभिन्न समावयवी ऐमीनों की संरचना लिखिए।

(ii) सभी समावयवों के आईयूपीएसी नाम लिखिए।

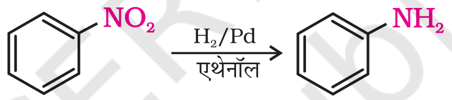
(iii) विभिन्न युग्मों द्वारा कौन से प्रकार की समावयवता प्रदर्शित होती है?

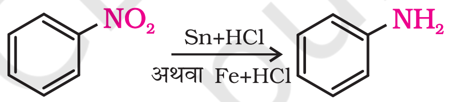
## 13.4 ऐमीनों का विरचन

ऐमीनों का विरचन निम्नलिखित विधियों से किया जाता है।

**1. नाइट्रो यौगिकों का अपचयन**

नाइट्रो यौगिक सूक्ष्म विभाजित निकैल, पैलेडियम अथवा प्लैटिनम की उपस्थिति में हाइड्रोजन गैस प्रवाहित करने से ऐमीनों में अपचित हो जाते हैं। अम्लीय माध्यम में धातुओं द्वारा भी इनका अपचयन हो सकता है। इसी प्रकार से नाइट्रोऐल्कीन भी संगत ऐल्केनेमीनों में अपचित की जा सकती हैं।

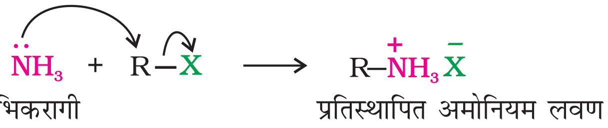
(i) 


(ii) 


रद्दी लोहे एवं हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा अपचयन को वरीयता दी जाती है, क्योंकि अभिक्रिया में जनित $FeCl_2$ जलअपघटित होकर हाइड्रोक्लोरिक अम्ल देता है। अत: केवल अभिक्रिया प्रारंभ करने के लिए हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की बहुत कम मात्रा में आवश्यकता होती है।

**2. ऐल्किल हैलाइडों का ऐमोनीअपघटन**

आपने एकक 10 में पढ़ा है कि ऐल्किल अथवा बेन्जिल हैलाइडों में कार्बन–हैलोजन आबंध नाभिकरागी द्वारा सरलता से विदलित हो जाता है। अत: ऐल्किल अथवा बेन्जिल हैलाइड अमोनिया के ऐथेनॉलिक विलयन से नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया करते हैं जिसमें हैलोजन परमाणु ऐमीनो ($-NH_2$) समूह से प्रतिस्थापित हो जाता है। अमोनिया अणु द्वारा C–X आबंध के विदलन की प्रक्रिया को **अमोनीअपघटन** (ammonolysis) कहते हैं। यह अभिक्रिया 373 K ताप पर सील बंद नालिका में कराते हैं। इस प्रकार से प्राप्त प्राथमिक ऐमीन नाभिकरागी की तरह व्यवहार करती है और पुन: ऐल्किल हैलाइड से अभिक्रिया करके द्वितीयक एवं तृतीयक एमीन तथा अंतत: चतुष्क अमोनियम लवण बना सकती है।








© NCERT not to be republished

$$RNH_2 \xrightarrow{RX} R_2NH \xrightarrow{RX} R_3N \xrightarrow{RX} R_4\overset{+}{N}\overset{-}{X}$$

(1°) (2°) (3°) चतुष्क अमोनियम लवण

इस अभिक्रिया में हैलाइडों की ऐमीनों से अभिक्रियाशीलता का क्रम RI > RBr > RCl होता है। अमोनियम लवण से मुक्त ऐमीन प्रबल क्षार द्वारा अभिक्रिया से प्राप्त की जा सकती है।

$$R\text{–}\overset{+}{N}H_3\overset{-}{X} + NaOH \longrightarrow R\text{–}NH_2 + H_2O + \overset{+}{Na}\overset{-}{X}$$

अमोनीअपघटन में यह असुविधा है कि इससे प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीन तथा चतुष्क अमोनियम लवण का मिश्रण प्राप्त होता है। यद्यपि अमोनिया आधिक्य में लेने पर प्राप्त मुख्य उत्पाद प्राथमिक ऐमीन हो सकता है।

**उदाहरण 13.1** निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए रासायनिक समीकरण लिखिए–

(i) एथेनॉलिक $NH_3$ की $C_2H_5Cl$ के साथ अभिक्रिया।

(ii) बेन्जिल क्लोराइड का अमोनीअपघटन तथा प्राप्त ऐमीन की दो मोल $CH_3Cl$ से अभिक्रिया।

**हल**

(i) $$C_2H_5Cl \xrightarrow{NH_3} C_2H_5NH_2 \xrightarrow{C_2H_5\text{-}Cl} C_2H_5\text{–}\overset{H}{\overset{|}{N}}\text{–}C_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5Cl} C_2H_5\text{–}\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{N}\text{–}C_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5Cl} (C_2H_5)_4\overset{+}{N}\overset{-}{Cl}$$

क्लोरोऐथेन, ऐथेनेमीन, N-ऐथिलऐथेनेमीन, N,N-डाइऐथिलऐथेनेमीन, चतुष्क आमोनियम लवण

(ii) $$C_6H_5\text{–}CH_2\text{–}Cl \xrightarrow{NH_3} C_6H_5\text{–}CH_2NH_2 \xrightarrow{2CH_3Cl} C_6H_5\text{–}CH_2\text{–}\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}\text{–}CH_3$$

बेन्जिलक्लोराइड, बेन्जिलऐमीन, N,N-डाइमेथिलफेनिलमेथेनेमीन

### 3. नाइट्राइलों का अपचयन

नाइट्राइल लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड ($LiAlH_4$) अथवा उत्प्रेरकी हाइड्रोजनन द्वारा अपचित होकर प्राथमिक ऐमीन बनाते हैं। इस अभिक्रिया का उपयोग ऐमीन श्रेणी के आरोहण (ascent) में, अर्थात् प्रारंभिक ऐमीन से एक अधिक कार्बन वाले ऐमीन के विरचन में किया जाता है।

$$R\text{–}C\equiv N \xrightarrow[Na(Hg)/C_2H_5OH]{H_2/Ni} R\text{–}CH_2\text{–}NH_2$$

### 4. ऐमाइडों का अपचयन

ऐमाइड लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड द्वारा अपचित होकर ऐमीन देते हैं।

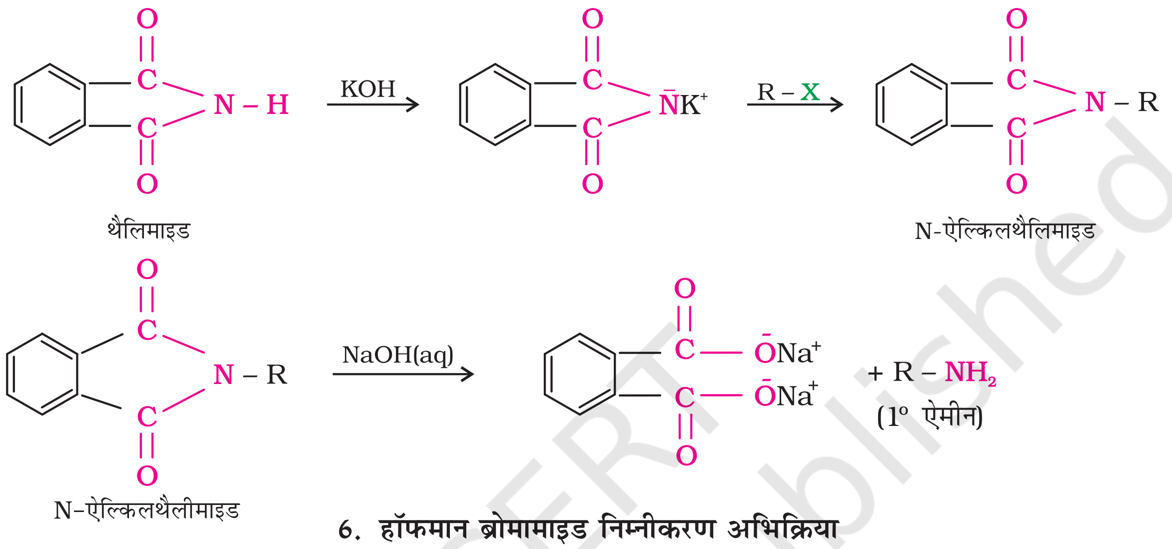
$$R\text{–}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{–}NH_2 \xrightarrow[(ii)\ H_2O]{(i)\ LiA1H_2} R\text{–}CH_2\text{–}NH_2$$



© NCERT not to be republished

**5. गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण**

गैब्रिएल संश्लेषण का प्रयोग प्राथमिक ऐमीनों के विरचन के लिए किया जाता है। थैलिमाइड ऐथेनॉलिक पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड से अभिक्रिया द्वारा थैलिमाइड का पोटैशियम लवण बनाता है जो ऐल्किल हैलाइड के साथ गरम करने के पश्चात् क्षारीय जलअपघटन द्वारा संगत प्राथमिक ऐमीन उत्पन्न करता है। ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन इस विधि से नहीं बनाई जा सकतीं क्योंकि ऐरिल हैलाइड थैलिमाइड से प्राप्त ऋणायन के साथ नाभिकरागी प्रतिस्थापन; अभिक्रिया नहीं कर सकते।




**6. हॉफमान ब्रोमामाइड निम्नीकरण अभिक्रिया**

हॉफमान ने प्राथमिक ऐमीनों के विरचन के लिए एक विधि विकसित की जिसमें किसी ऐमाइड की NaOH के जलीय अथवा ऐथेनॉलिक विलयन में ब्रोमीन से अभिक्रिया करते हैं। इस निम्नीकरण अभिक्रिया में ऐल्किल अथवा ऐरिल समूह का स्थानांतरण ऐमाइड के कार्बोनिल कार्बन से ऐमीन के कार्बोनिल परमाणु पर होता है। इस प्रकार प्राप्त ऐमीन में ऐमाइड से एक कार्बन कम होता है।

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 + Br_2 + 4NaOH \longrightarrow R-NH_2 + Na_2CO_3 + 2NaBr + 2H_2O$$

**उदाहरण 13.2** निम्नलिखित परिवर्तनों के लिए रासायनिक समीकरण लिखिए–

(i) $CH_3–CH_2–Cl$ से $CH_3–CH_2–CH_2–NH_2$ में

(ii) $C_6H_5–CH_2–Cl$ से $C_6H_5–CH_2–CH_2–NH_2$ में

**हल**

(i) $\underset{\text{क्लोरोऐथेन}}{CH_3–CH_2–Cl} \xrightarrow{\text{एथेनॉलिक } NaCN} \underset{\text{प्रोपेननाइट्राइल}}{CH_3–CH_2–C\equiv N} \xrightarrow{\text{अपचयन}} \underset{\text{प्रोपेन–1–ऐमीन}}{CH_3–CH_2–CH_2–NH_2}$

(ii) $\underset{\text{क्लोरोफेनिलमेथेन (बेन्जिल क्लोराइड)}}{C_6H_5–CH_2–Cl} \xrightarrow{\text{एथेनॉलिक } NaCN} \underset{\text{फेनिलऐथेननाइट्राइल (बेन्जिल सायनाइड)}}{C_6H_5–CH_2–C\equiv N} \xrightarrow{H_2/Ni} \underset{\text{2-फेनिलऐथेनेमीन}}{C_6H_5–CH_2–CH_2–NH_2}$

© NCERT not to be republished

**उदाहरण 13.3** निम्नलिखित की संरचनाएं एवं आइयूपीएसी नाम लिखिए

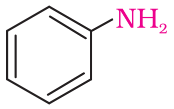
(i) ऐमाइड जो हॉफमान ब्रोमेमाइड अभिक्रिया द्वारा प्रोपेनेमीन देता है।

(ii) बेन्ज़ऐमाइड के हॉफमान ब्रोमेमाइड निम्नीकरण से प्राप्त ऐमीन।

**हल** (i) प्रोपेनेमीन में तीन कार्बन हैं। अत: ऐमाइड अणु में चार कार्बन परमाणु होने चाहिए। चार कार्बन परमाणु युक्त प्रारंभिक ऐमाइड की संरचना एवं आईयूपीएसी नाम निम्नलिखित हैं–

$$CH_3–CH_2–CH_2–\underset{\underset{O}{\|}}{C}–NH_2$$ ब्यूटेनेमाइड

(ii) बेन्ज़ऐमाइड सात कार्बन परमाणु युक्त एक ऐरोमैटिक ऐमाइड है अत: बेन्ज़ऐमाइड से छ: कार्बन युक्त प्राथमिक ऐरोमैटिक ऐमीन प्राप्त होगी।




ऐनिलीन अथवा बेन्ज़ीनेमीन

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**13.3** आप निम्नलिखित परिवर्तन कैसे करेंगे?

(i) बेन्ज़ीन से ऐनिलीन

(ii) बेन्ज़ीन से N, N-डाइमेथिलऐनिलीन

(iii) $Cl\text{-}(CH_2)_4\text{-}Cl$ से हेक्सेन-1, 6-डाइऐमीन

## 13.5 भौतिक गुणधर्म

निम्नतर ऐलिफैटिक ऐमीन मत्स्य गंध वाली गैसें हैं। तीन अथवा अधिक कार्बन परमाणु वाली प्राथमिक ऐमीन द्रव तथा इससे उच्चतर ऐमीन ठोस हैं। ऐनिलीन तथा अन्य ऐरिलऐमीन प्राय: रंगहीन होती हैं। परंतु भंडारण के दौरान वातावरण द्वारा ऑक्सीकरण होने से रंगीन हो जाती हैं।

निम्नतर ऐलिफैटिक ऐमीन जल में विलेय होती हैं, क्योंकि यह जल के अणुओं के साथ हाइड्रोजन आबंध बना सकती हैं। हालाँकि, अणुभार में वृद्धि के साथ जलविरागी (Hydrophlic) ऐल्किल भाग बढ़ जाता है अत: जल में विलेयता घटती है। उच्चतर ऐमीन जल में आवश्यक रूप से अविलेय होती हैं। ऐमीन की नाइट्रोजन एवं ऐल्कोहॉल की ऑक्सीजन की विद्युतऋणात्मकता क्रमश: 3.0 एवं 3.5 मानने पर आप ऐमीनों एवं ऐल्कोहलों की जल में विलेयता के पैटर्न की प्रागुक्ति कर सकते हैं। ब्यूटेन-1-ऑल एवं ब्यूटेन-1-ऐमीन में से कौन जल में अधिक विलेय होगा और क्यों? ऐमीन कार्बनिक विलायकों जैसे **ऐल्कोहॉल, ईथर एवं बेन्ज़ीन** में विलेय होती है। आपको याद होगा कि एल्कोहॉल ऐमीन की तुलना में अधिक ध्रुवित होती हैं तथा ऐमीन की तुलना में प्रबल अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंध बनाती हैं।

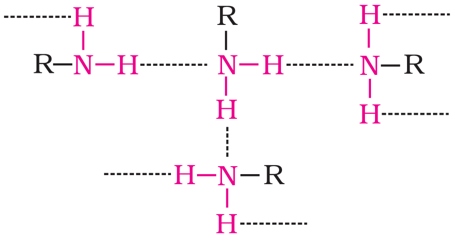
प्राथमिक एवं द्वितीयक ऐमीनों में एक अणु का नाइट्रोजन परमाणु दूसरे अणु के हाइड्रोजन परमाणु से आबंधित होने के कारण इनमें अंतराआण्विक संघटन होता है। यह अंतराआण्विक संघटन प्राथमिक ऐमीनों में द्वितीयक एमीनों की तुलना में हाइड्रोजन आबंधन के लिए दो हाइड्रोजन परमाणुओं की उपलब्धता के कारण अधिक होता है। तृतीयक ऐमीन में नाइट्रोजन

© NCERT not to be republished

पर हाइड्रोजन अणुओं के अभाव के कारण अंतराआण्विक संघटन नहीं होता। अत: समावयवी ऐमीनों के क्वथनांकों का क्रम निम्नलिखित होगा–

प्राथमिक > द्वितीयक > तृतीयक

प्राथमिक ऐमीन में उपस्थित अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंधन को चित्र 13.2 में दर्शाया गया है।




*चित्र 13.2–प्राथमिक ऐमीन में अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंधन*

लगभग समान आण्विक द्रव्यमान वाली ऐमीनों, ऐल्कोहॉलों एवं एल्केनों के क्वथनांक सारणी 13.2 में दर्शाए गए हैं।

**सारणी 13.2–लगभग समान आण्विक द्रव्यमान वाली ऐमीनों, ऐल्कोहॉलों एवं एल्केनों के क्वथनांकों की तुलना**

| क्र. सं. | यौगिक | अणु द्रव्यमान | क्वथनांक (K) |
|---|---|---|---|
| 1. | n-$C_4H_9NH_2$ | 73 | 350.8 |
| 2. | $(C_2H_5)_2NH$ | 73 | 329.3 |
| 3. | $C_2H_5N(CH_3)_2$ | 73 | 310.5 |
| 4. | $C_2H_5CH(CH_3)_2$ | 72 | 300.8 |
| 5. | n-$C_4H_9OH$ | 74 | 390.3 |

## 13.6 रासायनिक अभिक्रियाएँ

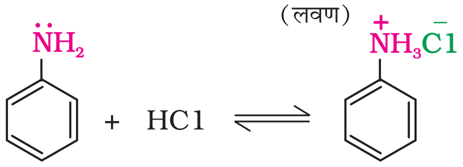
नाइट्रोजन एवं हाइड्रोजन परमाणुओं की विद्युतऋणात्मकता में अंतर तथा नाइट्रोजन परमाणु पर असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल की उपस्थिति ऐमीन को सक्रिय बना देती है। नाइट्रोजन परमाणुओं से जुड़ी हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या भी ऐमीन की अभिक्रिया का पथ निर्धारित करती है। इसलिए प्राथमिक ($-NH_2$), द्वितीयक $\left(>N-H\right)$ एवं तृतीयक ऐमीनों $\left(>N-\right)$ की बहुत सी अभिक्रियाओं में भिन्नता होती है। इसके अतिरिक्त, असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल की उपस्थिति के कारण ऐमीन नाभिकरागी की तरह व्यवहार करती हैं। ऐमीनों की कुछ अभिक्रियाओं की व्याख्या नीचे दी गई है–

### 1. ऐमीनों का क्षारकीय गुण

क्षारकीय प्रकृति होने के कारण ऐमीन अम्लों से अभिक्रिया कर लवण बनाती हैं।

$$R-\ddot{N}H_2 + HX \rightleftharpoons R-\overset{+}{N}H_3\ \overset{-}{X}$$

(लवण)




(ऐनिलीन) (ऐनिलीनियम क्लोराइड)

© NCERT not to be republished

ऐमीन लवण NaOH जैसे क्षार से अभिक्रिया करके पितृ ऐमीन पुनर्जनित करती हैं।

$$R\overset{+}{N}H_3\,\overset{-}{X} + \overset{-}{O}H \longrightarrow R\ddot{N}H_2 + H_2O + \overset{-}{X}$$

ऐमीन लवण जल में विलेय किंतु ईथर जैसे कार्बनिक विलायकों में अविलेय होते हैं। यह अभिक्रिया जल में अविलेय अक्षारकीय कार्बनिक यौगिकों को ऐमीन से पृथक् करने का आधार है।

ऐमीन की खनिज अम्लों से अभिक्रिया द्वारा लवणों का बनना इनकी क्षारकीय प्रकृति को दर्शाता है। ऐमीनों में एक असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल उपस्थित होने के कारण यह **लूईस क्षारक** की भाँति व्यवहार करती है । ऐमीनों के क्षारकीय गुण को उनके $K_b$ एवं $pK_b$ के मान पर विचार करके भलीभाँति व्याख्या की जा सकती है।

$$R - NH_2 + H_2O \rightleftharpoons R - \overset{+}{N}H_3 + \overset{-}{O}H$$

$$K = \frac{\left[R - \overset{+}{N}H_3\right]\left[\overset{-}{O}H\right]}{[R - NH_2][H_2O]}$$

अथवा $$K[H_2O] = \frac{\left[R - \overset{+}{N}H_3\right]\left[\overset{-}{O}H\right]}{[R - NH_2]}$$

अथवा $$K_b = \frac{\left[R - \overset{+}{N}H_3\right]\left[\overset{-}{O}H\right]}{[R - NH_2]}$$

$$pK_b = -\log K_b$$

$K_b$ का मान जितना अधिक होता है अथवा $pK_b$ का मान जितना कम होता है, क्षारक उतना ही प्रबल होता है। कुछ ऐमीनों के $pK_b$ मान सारणी 13.3 में दिए गए हैं।

अमोनिया का $pK_b$ मान 4.75 होता है। ऐलिफैटिक ऐमीन, नाइट्रोजन परमाणु पर ऐल्किल समूहों के +I प्रभाव के कारण अधिक इलेक्ट्रॉन घनत्व होने से अमोनिया से प्रबल क्षारक होते हैं। इनके $pK_b$ मान 3 से 4.22 के मध्य होते हैं। दूसरी ओर ऐरोमैटिक ऐमीन ऐरिल समूह की इलेक्ट्रॉन खींचने (इलेक्ट्रॉन अपनयन) की प्रकृति के कारण अमोनिया से दुर्बल क्षारक होते हैं।

**सारणी 13.3–जलीय प्रावस्था में कुछ ऐमीनों के $pK_b$ मान**

| ऐमीन का नाम | $pK_b$ |
|---|---|
| मेथेनेमीन | 3.38 |
| N-मेथिलमेथेनेमीन | 3.27 |
| N,N-डाइमेथिलमेथेनेमीन | 4.22 |
| एथेनेमीन | 3.29 |
| N-एथिलऐथेनेमीन | 3.00 |
| N,N-डाइएथिलऐथेनेमीन | 3.25 |
| बेन्ज़ीनऐमीन | 9.38 |
| फ़ेनिलमेथेनेमीन | 4.70 |
| N-मेथिलऐनिलीन | 9.30 |
| N,N-डाइमेथिलऐनिलीन | 8.92 |



© NCERT not to be republished

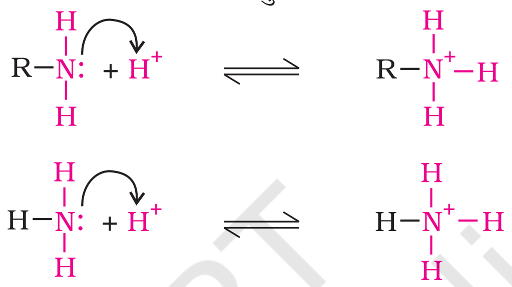
प्रतिस्थापियों के +I अथवा –I प्रभाव के आधार पर ऐमीनों के $K_b$ मान के प्रतिपादन में आपको कुछ विसंगतियाँ मिल सकती हैं। प्रेरणिक प्रभाव के अतिरिक्त कुछ अन्य प्रभाव, जैसे– विलायकयोजन प्रभाव, त्रिविम अवरोधन आदि भी ऐमीन की क्षारकीय सामर्थ्य को प्रभावित करते हैं। इस पर विचार कीजिए। आपको इसका उत्तर निम्नलिखित अनुच्छेदों में मिल जाएगा।

**ऐमीनों की संरचना तथा क्षारकता में संबंध**

ऐमीनों की क्षारकता इनकी संरचना से संबंधित होती है। ऐमीनों का क्षारकीय गुण अम्ल से प्रोटॉन ग्रहण कर धनायन बनाने की सहजता पर निर्भर करता है, ऐमीन की तुलना में धनायन जितना अधिक स्थायी होता है ऐमीन उतनी ही अधिक क्षारकीय होती है।

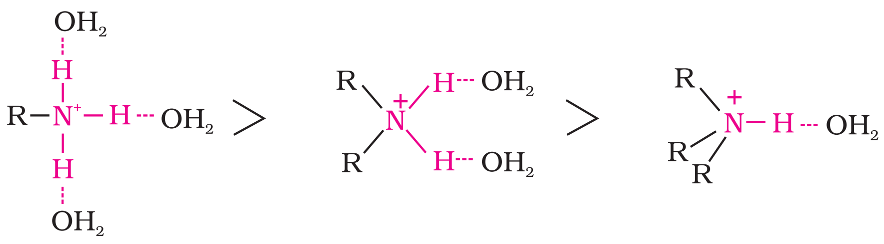
**(क) ऐल्केनेमीन बनाम अमोनिया**

आइए हम ऐल्केनेमीन और अमोनिया की क्षारकता की तुलना करने के लिए इनकी प्रोटॉन से अभिक्रिया की तुलना करें।



इलेक्ट्रॉन मुक्त करने की प्रकृति के कारण ऐल्किल (R) समूह इलेक्ट्रॉन को नाइट्रोजन की ओर धकेलते हैं और इस प्रकार से नाइट्रोजन के असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल की प्रोटॉन से साझेदारी के लिए उपलब्धता को बढ़ा देते हैं। इसके अलावा ऐमीन से प्राप्त हुआ प्रतिस्थापित अमोनियम आयन, एल्किल समूह के +I प्रभाव के कारण आवेश के वितरण द्वारा स्थायित्व प्राप्त करता है। अतः ऐल्किल-ऐमीन अमोनिया से प्रबल क्षारक होते हैं। इसलिए ऐलिफैटिक ऐमीन की क्षारकता इनमें उपस्थित ऐल्किल समूह की संख्या बढ़ने के साथ बढ़नी चाहिए। गैसीय प्रावस्था में यह क्रम बना रहता है। गैसीय प्रावस्था में ऐमीनों की क्षारकता का क्रम अपेक्षित क्रम में होता है जो इस प्रकार है– तृतीयक ऐमीन > द्वितीयक ऐमीन > प्राथमिक ऐमीन > अमोनिया ($NH_3$)। सारणी 13.3 में दिए गए $pK_b$ के मानों से स्पष्ट होता है कि यह क्रम जलीय प्रावस्था में क्रमानुसार नहीं होता। जलीय प्रावस्था में प्रतिस्थापित अमोनियम धनायनों का स्थायित्व केवल ऐल्किल समूह के इलेक्ट्रॉन मुक्त करने के प्रभाव (+I) पर ही निर्भर नहीं होता, अपितु जल अणुओं द्वारा विलायक योजन पर भी निर्भर करता है। धनायन का आकार जितना बड़ा होता है उसका विलायक योजन उतना ही कम होता है, आयनों के स्थायित्व का क्रम इस प्रकार है–

**जल में हाइड्रोजन आबंधन तथा विलायकन द्वारा स्थायित्व के कम होने का क्रम**



1°　　　　2°　　　　3°

© NCERT not to be republished

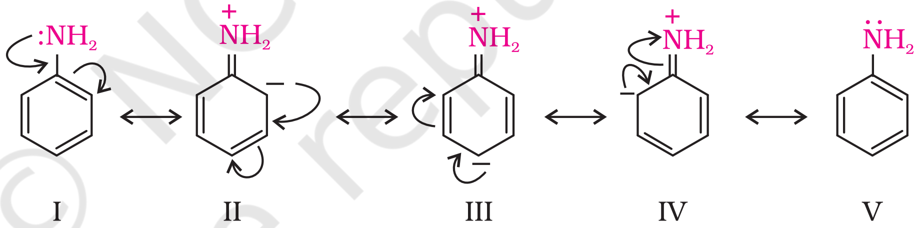
प्रतिस्थापित अमोनियम धनायन का स्थायित्व जितना अधिक होता है, संगत ऐमीन का क्षारकीय प्राबल्य उतना ही अधिक होना चाहिए। अतः ऐलिफैटिक एमीनों की क्षारकता का क्रम, प्राथमिक > द्वितीयक > तृतीयक होना चाहिए जो कि प्रेरणिक प्रभाव के विपरीत क्रम है। पुनश्च: जब ऐल्किल समूह–$CH_3$ की तरह छोटा होता है तो हाइड्रोजन आबंधन में कोई त्रिविम बाधा नहीं होती। यदि ऐल्किल समूह –$CH_3$ समूह से बड़ा होगा तो हाइड्रोजन आबंधन में त्रिविम बाधा आएगी। इसलिए ऐल्किल समूह की प्रकृति में परिवर्तन, जैसे –$CH_3$ से –$C_2H_5$ होने पर क्षारकता सामर्थ्य के क्रम में परिवर्तन हो जाता है। अतः जलीय प्रावस्था में प्रेरणिक प्रभाव, विलायक योजन प्रभाव तथा त्रिविम बाधा का जटिल पारस्परिक प्रभाव क्षारकीय प्राबल्य का निर्धारण करता है। जलीय विलयन में मेथिल और ऐथिल प्रतिस्थापित एमीनों के क्षारकीय प्राबल्य का क्रम इस प्रकार है–

$(C_2H_5)_2NH > (C_2H_5)_3N > C_2H_5NH_2 > NH_3$

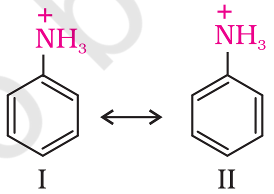
$(CH_3)_2NH > CH_3NH_2 > (CH_3)_3N > NH_3$

**( ख ) ऐरिलऐमीन बनाम अमोनिया**

ऐनिलीन के $pK_b$ का मान काफ़ी अधिक है। ऐसा क्यों है? ऐसा इसलिए है कि बेन्ज़ीन तथा अन्य ऐरिल ऐमीनों में –$NH_2$ समूह सीधे बेन्ज़ीन वलय से जुड़ा होता है। इससे नाइट्रोजन परमाणु पर उपस्थित असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल, बेन्ज़ीन वलय के साथ संयुग्मन के कारण प्रोटॉनन के लिए कम उपलब्ध होता है। यदि आप ऐनिलीन की विभिन्न संरचनाएं लिखें, तो आप पाएंगे कि ऐनिलीन निम्नलिखित पाँच संरचनाओं का संकर है। दूसरी ओर प्रोटॉन ग्रहण से परिणित ऐनिलीनियम आयन की केवल दो अनुनाद संरचनाएं (केकुले) होती हैं।




ऐनिलीनियम धनायन की अनुनादी संरचनाएं




हम जानते हैं कि जितनी अधिक अनुनादी संरचनाएं होती हैं स्थायित्व उतना ही अधिक होता है। अतः आप निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि ऐनिलीन (पाँच अनुनादी संरचनाएं) ऐनिलीनियम आयन से अधिक स्थायी होती हैं। अतः एनिलीन अथवा अन्य ऐरोमैटिक ऐमीनों की प्रोटोन स्वीकार्यता अथवा क्षारक गुण कम होगा। प्रतिस्थापित ऐनिलीन में यह देखा गया है कि इलेक्ट्रॉन मुक्त करने वाले समूह जैसे –$OCH_3$, –$CH_3$, क्षारकीय प्राबल्य में वृद्धि करते हैं जबकि इलेक्ट्रॉन खींचने वाले समूह जैसे –$NO_2$, –$SO_3H$, –COOH, –X, इसे कम करते हैं।

© NCERT not to be republished

**उदाहरण 13.4** निम्नलिखित को क्षारकीय प्राबल्य के घटते क्रम में लिखिए–

$C_6H_5NH_2$, $C_2H_5NH_2$, $(C_2H_5)_2NH$, $NH_3$

**हल** उपरोक्त ऐमीनों एवं अमोनिया के क्षारकीय प्राबल्य में कमी का क्रम इस प्रकार है–

$(C_2H_5)_2NH > C_2H_5NH_2 > NH_3 > C_6H_5NH_2$

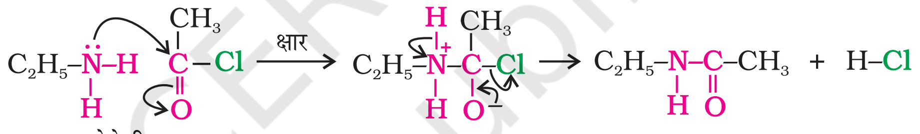
**2. ऐल्किलन**

ऐमीन ऐल्किल हैलाइडों के साथ ऐल्किलन अभिक्रिया देती हैं। (देखें कक्षा XII, एकक 10)

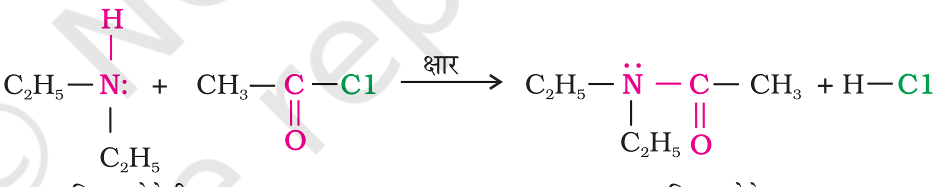
**3. ऐसिलन**

ऐलीफैटिक तथा ऐरोमैटिक प्राथमिक एवं द्वितीयक ऐमीन ऐसिड क्लोराइड, ऐनहाइड्राइड और ऐस्टर से नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया करते हैं। यह अभिक्रिया ऐसिलन कहलाती है। आप इस अभिक्रिया को $-NH_2$ अथवा $>N-H$ समूह में उपस्थित हाइड्रोजन परमाणु का ऐसिल समूह द्वारा प्रतिस्थापन समझ सकते हैं।

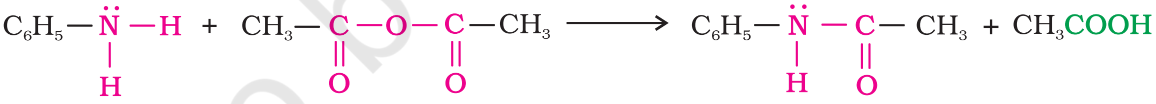
ऐसिलन अभिक्रिया से प्राप्त उत्पादों को ऐमाइड कहते हैं। यह अभिक्रिया ऐमीन से अधिक प्रबल क्षारक, जैसे पिरीडीन की उपस्थिति में कराई जाती है जो अभिक्रिया में बने HCl को निकालकर साम्य को दाईं ओर विस्थापित कर देता है।



एथेनेमीन N-एथिलएथेनेमाइड



N-एथिलएथेनेमीन N,N-डाइएथिलएथेनेमाइड



बेन्ज़ीनऐमीन ऐथेनॉइकऐनहाइड्राइड N-फ़ेनिलएथेनेमाइड अथवा ऐसीटेनिलाइड

ऐमीन बेन्ज़ॉयल क्लोराइड ($C_6H_5COCl$) से भी अभिक्रिया करती हैं। इस अभिक्रिया को बेन्ज़ाइलन कहते हैं।

$$CH_3NH_2 + C_6H_5COCl \rightarrow CH_3NHCOC_6H_5 + HCl$$

मेथेनेमीन बेन्ज़ॉयल क्लोराइड N - मेथिलबेन्ज़ऐमाइड

क्या आप जानते हैं कि ऐमीन तथा कार्बोक्सिलिक अम्ल की अभिक्रिया से प्राप्त उत्पाद क्या होगा? ये कमरे के ताप पर ऐमीन से अभिक्रिया द्वारा लवण बनाते हैं।

© NCERT not to be republished

**4. कार्बिलऐमीन अभिक्रिया**

ऐलिफैटिक तथा ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन, क्लोरोफ़ार्म और एथेनॉलिक पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गर्म करने पर दुर्गंधयुक्त पदार्थ आइसोसायनाइड अथवा कर्बिलऐमीन का विरचन करती हैं। द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीन यह अभिक्रिया नहीं दर्शातीं। इस अभिक्रिया को **कार्बिलऐमीन अभिक्रिया** अथवा आइसोसायनाइड परीक्षण कहते हैं तथा यह प्राथमिक ऐमीनों के परीक्षण में प्रयुक्त होती है।

$$R{-}NH_2 + CHCl_3 + 3KOH \xrightarrow{\text{ताप}} R{-}NC + 3KCl + 3H_2O$$

**5. नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया**

खनिज अम्ल एवं सोडियम नाइट्राइट की अभिक्रिया से स्वस्थान (in situ) बनायी गई तीनों वर्गों की ऐमीन नाइट्रस अम्ल से अलग-अलग तरह से अभिक्रिया करती हैं।

**(क)** प्राथमिक ऐलीफैटिक ऐमीन नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया द्वारा ऐलीफैटिक डाइऐज़ोनीयम लवण बनाती हैं जो अस्थायी होने के कारण मात्रात्मकत: नाइट्रोजन निर्मुक्त करती हैं और एल्कोहॉल बनाती हैं। नाइट्रोजन की मात्रात्मकत: निकासी का उपयोग ऐमीनो अम्लों एवं प्रोटीनों के आकलन में किया जाता है।

$$R{-}NH_2 + HNO_2 \xrightarrow{NaNO_2 + HCl} [R{-}\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl}] \xrightarrow{H_2O} ROH + N_2 + HCl$$

**(ख)** ऐरोमैटिक ऐमीन नाइट्रस अम्ल से कम ताप (273–268 K) पर अभिक्रिया कर डाइऐज़ोनियम लवण बनाती हैं। यह यौगिकों का एक महत्वपूर्ण वर्ग है जिसका उपयोग विभिन्न प्रकार के ऐरोमैटिक यौगिकों के संश्लेषण में होता है। जिनका वर्णन खंड 13.7 में किया गया है।

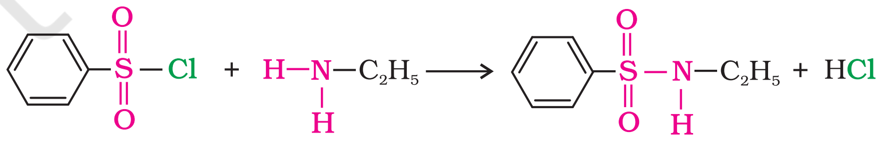
$$\underset{\text{ऐनिलीन}}{C_6H_5{-}NH_2} \xrightarrow[273-278\,K]{NaNO_2 + 2HCl} \underset{\text{बेन्ज़ीनडाइऐज़ोनियम क्लोराइड}}{C_6H_5{-}\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl}} + NaCl + 2H_2O$$

द्वितीयक और तृतीयक ऐमीन नाइट्रस अम्ल से भिन्न प्रकार से अभिक्रिया करती हैं।

**6. ऐरिलसल्फोनिल क्लोराइड से अभिक्रिया**

बेन्ज़ीन सल्फोनिल क्लोराइड ($C_6H_5SO_2Cl$) जिसे **हिन्सबर्ग अभिकर्मक** भी कहते हैं, प्राथमिक और द्वितीयक ऐमीनों से अभिक्रिया करके सल्फोनैमाइड बनाता है।

**(क)** बेन्ज़ीनसल्फोनिल क्लोराइड और प्राथमिक ऐमीन की अभिक्रिया से N- एथिलबेन्ज़ीन-सल्फोनिल ऐमाइड प्राप्त होते हैं।

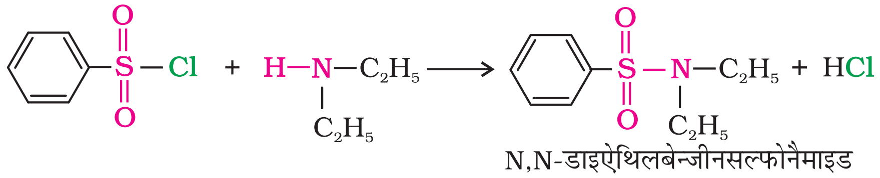



N-एथिलबेन्ज़ीनसल्फोनैमाइड
(क्षार में विलेय)

सल्फोनैमाइड की नाइट्रोजन से जुड़ी हाइड्रोजन प्रबल इलेक्ट्रॉन खीचने वाले सल्फोनिल समूह की उपस्थिति के कारण प्रबल अम्लीय होती है। अत: यह क्षार में विलेय होते हैं।

© NCERT not to be republished

**(ख)** द्वितीयक ऐमीन की अभिक्रिया से N,N- डाइएथिलबेन्जीनसल्फोनैमाइड बनता है।




N,N-डाइएथिलबेन्जीनसल्फोनैमाइड में कोई भी हाइड्रोजन परमाणु, नाइट्रोजन परमाणु से नहीं जुड़ा है अतः यह अम्लीय नहीं होता तथा क्षार में अविलेय होता है।

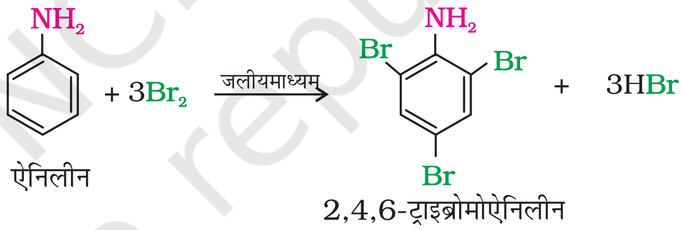
**(ग)** तृतीयक ऐमीन बेन्जीनसल्फोनिल क्लोराइड से अभिक्रिया नहीं करतीं। विभिन्न वर्गों के ऐमीनों का यह गुण जिसमें वे बेन्जीनसल्फोनिल क्लोराइड से भिन्न-भिन्न प्रकार से अभिक्रिया करती हैं, प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीनों में विभेद करने एवं इन्हें मिश्रण से पृथक करने में प्रयुक्त होता है। यद्यपि आजकल बेन्जीनसल्फ़ोनिल क्लोराइड के स्थान पर *p*- टॉलूईनसल्फ़ोनिल क्लोराइड का प्रयोग होता है।

**7. इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन**

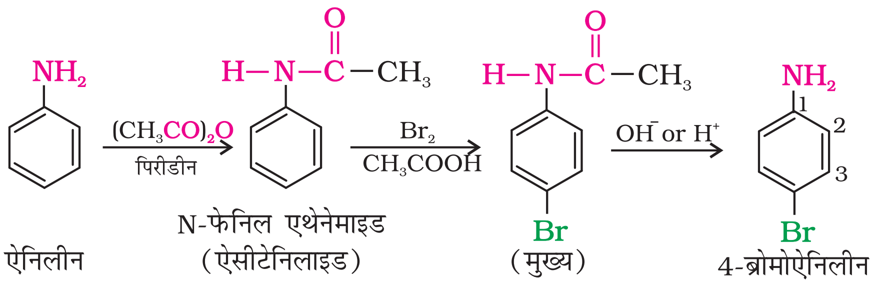
आपने पहले पढ़ा है कि ऐनिलीन पाँच अनुनादी संरचनाओं का संकर होती है। आप इन संरचनाओं में कौन से स्थान पर सर्वाधिक इलेक्ट्रॉन घनत्व पाते हैं? $-NH_2$ समूह के संदर्भ से *आर्थो* तथा *पैरा* स्थानों पर अधिक इलेक्ट्रॉन घनत्व के केंद्र बन जाते हैं। अतः $-NH_2$ समूह *आर्थो* तथा *पैरा* निर्देशक एवं शक्तिशाली सक्रियक समूह है।

**(क) ब्रोमीनन**

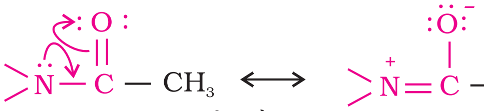
ऐनिलीन कक्ष ताप पर ब्रोमीन जल से अभिक्रिया करके 2, 4, 6 –ट्राईब्रोमोऐनिलीन का सफेद अवक्षेप देती है।




ऐरोमैटिक ऐमीन की इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में मुख्य समस्या इनकी उच्च अभिक्रियाशीलता है। प्रतिस्थापन *आर्थो* तथा *पैरा* दोनों स्थानों पर हो सकता है। यदि हमें ऐनिलिन का एकल प्रतिस्थापी व्युत्पन्न बनाना हो तो $-NH_2$ समूह के सक्रियण प्रभाव को कैसे नियंत्रित करेंगे? यह $-NH_2$ समूह को ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड ऐसीटिलन द्वारा परिरक्षित करने के बाद वांछित प्रतिस्थापन करके और फिर अंत में प्रतिस्थापित ऐमाइड को प्रतिस्थापित ऐमीन में जलअपघटित करके किया जा सकता है।



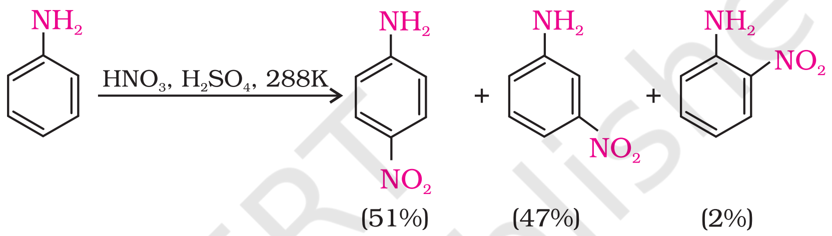
ऐसिटेनिलाइड की नाइट्रोजन पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युगल ऑक्सीजन परमाणु से अनुनाद द्वारा अन्योन्यक्रिया करता है। इसे नीचे दर्शाया गया है–



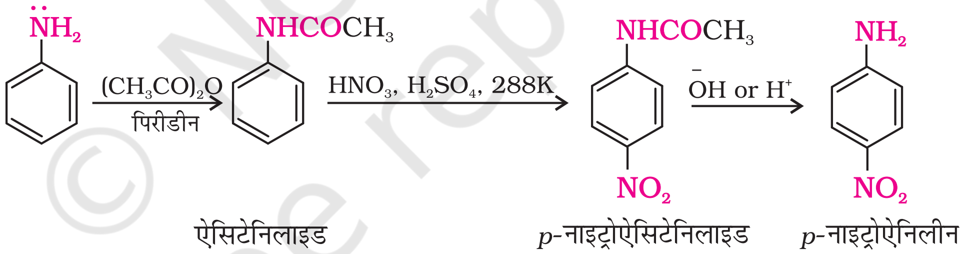
अतः नाइट्रोजन पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युगल अनुनाद द्वारा बेन्जीन वलय को प्रदान करने के लिए कम उपलब्ध होता है। इसलिए -$NHCOCH_3$ समूह का सक्रियण प्रभाव ऐमीनो समूह से कम होता है।

**( ख ) नाइट्रोकरण**

ऐनिलीन के सीधे नाइट्रोकरण से नाइट्रो व्युत्पन्नों के अतिरिक्त अन्य कोलतारी ऑक्सीकरण उत्पाद भी बनते हैं। इसके अलावा प्रबल अम्लीय माध्यम में ऐनिलीन प्रोटॉन ग्रहण कर ऐनिलीनियम आयन बनाती है जो *मेटा* निर्देशक है। इसी कारण *आर्थो* एवं *पैरा* व्युत्पन्न के अलावा *मेटा* व्युत्पन्न की भी महत्वपूर्ण मात्रा बनती है।

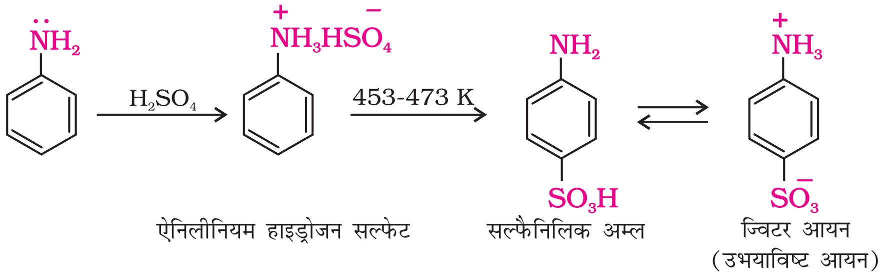



ऐसीटिलन अभिक्रिया द्वारा -$NH_2$ समूह का परिरक्षण करके नाइट्रोकरण अभिक्रिया को नियंत्रित किया जा सकता है और *पैरा*–नाइट्रो व्युत्पन्न को मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त किया जा सकता है।




**( ग ) सल्फोनेशन**

ऐनिलीन सांद्र सल्फ्युरिक अम्ल से अभिक्रिया द्वारा ऐनिलीनियम हाइड्रोजनसल्फेट बनाती है जो सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ 453-473K तक गरम करने पर *p*-ऐमीनोबेन्जीन सल्फोनिक अम्ल जिसे सामान्यतः सल्फैनिलिक अम्ल भी कहते हैं, मुख्य उत्पाद के रूप में बनाता है।



ऐलुमिनियम क्लोराइड के साथ लवण बनाने के कारण ऐनीलीन **फ़्रीडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया** (ऐल्किलन एवं ऐसीटिलन) नहीं करती। ऐलुमिनियम क्लोराइड एक लूईस अम्ल है जो इस अभिक्रिया में उत्प्रेरक का कार्य करता है। लवण बनने से एनिलीन की नाइट्रोजन धन आवेश प्राप्त कर लेती है और फिर आगे की अभिक्रिया में प्रबल निष्क्रियक समूह की तरह व्यवहार करती है।

### पाठ्यनिहित प्रश्न

**13.4** निम्नलिखित को उनके बढ़ते हुए क्षारकीय प्रबलता के क्रम में लिखिए–

(i) $C_2H_5NH_2$, $C_6H_5NH_2$, $NH_3$, $C_6H_5CH_2NH_2$ तथा $(C_2H_5)_2NH$

(ii) $C_2H_5NH_2$, $(C_2H_5)_2NH$, $(C_2H_5)_3N$, $C_6H_5NH_2$

(iii) $CH_3NH_2$, $(CH_3)_2NH$, $(CH_3)_3N$, $C_6H_5NH_2$, $C_6H_5CH_2NH_2$

**13.5** निम्नलिखित अम्ल-क्षारक अभिक्रिया को पूर्ण कीजिए तथा उत्पादों के नाम लिखिए–

(i) $CH_3CH_2CH_2NH_2 + HCl \rightarrow$ (ii) $(C_2H_5)_3N + HCl \rightarrow$

**13.6** सोडियम कार्बोनेट विलयन की उपस्थिति में मेथिल आयोडाइड के आधिक्य द्वारा ऐनिलीन के ऐल्किलन में उत्पन्न होने वाले उत्पादों के लिए अभिक्रिया लिखिए।

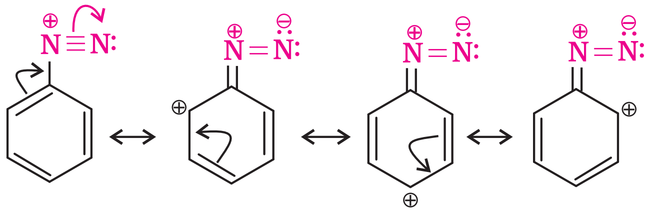
**13.7** ऐनिलीन की बेन्ज़ॉयल क्लोराइड के साथ रासायनिक अभिक्रिया द्वारा उत्पन्न उत्पादों के नाम लिखिए।

**13.8** अणुसूत्र $C_3H_9N$ से प्राप्त विभिन्न समावयवों की संरचना लिखिए। उन समावयवों के आईयूपीएसी नाम लिखिए जो नाइट्रस अम्ल के साथ नाइट्रोजन गैस मुक्त करते हैं।

## II. डाइऐज़ोनियम लवण

डाइऐज़ोनियम लवणों का सामान्य सूत्र $R\overset{+}{N_2}\overset{-}{X}$ होता है। यहाँ R एक ऐरिल समूह है तथा $\overset{-}{X}$ आयन $Cl^-$, $Br^-$, $HSO_4^-$, $BF_4^-$ आदि में से कोई भी हो सकता है। इनका नामकरण करने के लिए जनक हाइड्रोकार्बन के नाम में डाइऐज़ोनियम अनुलग्न लगाने के पश्चात् ऋणायन का नाम जैसे क्लोराइड, हाइड्रोजन सल्फेट आदि लिखते हैं। $\overset{+}{N_2}$ समूह को डाइऐज़ोनियम समूह कहते हैं। उदाहरण के लिए $C_6H_5\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl}$ को बेन्ज़ीनडाइऐज़ोनियम क्लोराइड तथा $C_6H_5N_2^+HSO_4^-$ को बेन्ज़ीन डाइऐज़ोनियम हाइड्रोजनसल्फेट कहते हैं।

ऐलिफैटिक प्राथमिक ऐमीन अति अस्थायी ऐल्किल डाइऐज़ोनयम लवण बनाती हैं (खंड 13.6)। ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन ऐरीनडाइऐज़ोनियम लवण बनाती हैं जो विलयन में निम्न ताप पर (273-278 K) अल्प समय के लिए स्थायी होते हैं। ऐरीनडाइऐज़ोनियम आयन के स्थायितत्व को अनुनाद के आधार पर समझा जा सकता है।



## 13.7 डाइएज़ोनियम लवणों के विरचन की विधि

बेन्जीनडाइएज़ोनियम क्लोराइड को ऐनिलीन एवं नाइट्रस अम्ल की अभिक्रिया द्वारा 273–278K ताप पर बनाया जाता है। नाइट्रस अम्ल को अभिक्रिया मिश्रण में ही सोडियम नाइट्राइट तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की अभिक्रिया से उत्पन्न करते हैं। प्राथमिक ऐरोमैटिक ऐमीन के डाइऐज़ोनियम में परिवर्तन को **डाइऐज़ोकरण** कहते हैं। अस्थायी प्रकृति के कारण डाइऐज़ोनियम लवण का भंडारण नहीं करते और बनते ही तुरंत प्रयोग कर लेते हैं।

$$C_6H_5NH_2 + NaNO_2 + 2HCl \xrightarrow{273-278K} C_6H_5\overset{+}{N_2}Cl^- + NaCl + 2H_2O$$

## 13.8 भौतिक गुण

बेन्जीनडाइऐज़ोनियम क्लोराइड एक रंगहीन क्रिस्टलीय ठोस है। यह जल में विलेय तथा ठंडे में स्थायी है किंतु गरम करने पर जल से अभिक्रिया करता है यह ठोस अवस्था में आसानी से विघटित हो जाता है। बेन्जीन डाइऐज़ोनियमफ्लुओबोरेट जल में अविलेय तथा कक्ष ताप पर स्थायी होता है।

## 13.9 रासायनिक अभिक्रियाएँ

डाइऐज़ोनियम लवणों की अभिक्रियाओं को मुख्य रूप से दो संवर्गों में बाँटा जा सकता है।

(क) नाइट्रोजन प्रतिस्थायन अभिक्रियाएं तथा (ख) अभिक्रियाएं जिनमें डाइऐज़ोसमूह सुरक्षित (Retention) रहता है।

**(क) नाइट्रोजन प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ**

डाइऐज़ोनियम समूह एक उत्तम अवशिष्ट समूह (Leaving group) होने के कारण $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$, $CN^-$ एवं $\overline{O}H$ आदि समूहों द्वारा सरलता से प्रतिस्थापित हो जाता है। ये समूह ऐरोमैटिक वलय से नाइट्रोजन मुक्त करते हैं। बनी हुई नाइट्रोजन अभिक्रिया मिश्रण से गैस के रूप में निकल जाती है।

**1. हैलाइड अथवा सायनाइड आयन द्वारा प्रतिस्थापन**

बेन्जीन वलय में $Cl^-$, $Br^-$ तथा $CN^-$ नाभिकरागियों को Cu(I) की उपस्थिति में सरलता से प्रवेश कराया जा सकता है। इस अभिक्रिया को **सैन्डमायर अभिक्रिया** कहते हैं।

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{X} \xrightarrow{Cu_2Cl_2/HCl} ArCl + N_2$$

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{X} \xrightarrow{Cu_2Br_2/HBr} ArBr + N_2$$

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{X} \xrightarrow{CuCN/KCN} ArCN + N_2$$

दूसरी ओर ताम्रचूर्ण की उपस्थिति में डाइऐज़ोनियम लवण के विलयन की संगत हैलोजन अम्ल से अभिक्रिया द्वारा क्लोरीन अथवा ब्रोमीन को भी बेन्जीन वलय में जोड़ा जा सकता है। इस अभिक्रिया को **गाटरमान अभिक्रिया** कहते हैं।

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{X} \xrightarrow{Cu/HCl} ArCl + N_2 + CuX$$

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{X} \xrightarrow{Cu/HBr} ArBr + N_2 + CuX$$

**गाटरमान अभिक्रिया** की तुलना में **सैन्डमायर अभिक्रिया** की लब्धि अधिक होती है।

**2. आयोडाइड आयन द्वारा प्रतिस्थापन**

आयोडीन को सीधे बेन्जीन वलय में सरलता से नहीं जोड़ा जा सकता; किंतु जब डाइऐज़ोनियम लवण के विलयन की अभिक्रिया पोटैशियम आयोडाइड से कराते हैं तो आयोडोबेन्जीन बनती है।

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + KI \longrightarrow ArI + KCl + N_2$$

© NCERT not to be republished

**3. फ्लुओराइड आयन द्वारा प्रतिस्थापन**

जब ऐरीनडाइऐज़ोनियम क्लोराइड की अभिक्रिया फ्लुओरोबोरिक अम्ल से कराते हैं तो ऐरीन डाइऐज़ोनियम फ्लुओरोबोरेट अवक्षेपित हो जाता है, जो गरम करने पर विघटित होकर ऐरिल फ्लुओराइड देता है।

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + HBF_4 \longrightarrow Ar-\overset{+}{N_2}\overset{-}{BF_4} \xrightarrow{\Delta} Ar-F + BF_3 + N_2$$

**4. H द्वारा प्रतिस्थापन**

हाइपोफ़ास्फ़ोरस अम्ल (फ़ॉस्फ़िनिक अम्ल) अथवा एथेनॉल जैसे दुर्बल अपचयन कर्मक डाइऐज़ोनियम लवणों को ऐरीनों में अपचित कर देते हैं और स्वयं क्रमशः फ़ोस्फ़ोरस अम्ल अथवा एथेनैल में ऑक्सीकृत हो जाते हैं।

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + H_3PO_2 + H_2O \longrightarrow ArH + N_2 + H_3PO_3 + HCl$$

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + CH_3CH_2OH \longrightarrow ArH + N_2 + CH_3CHO + HCl$$

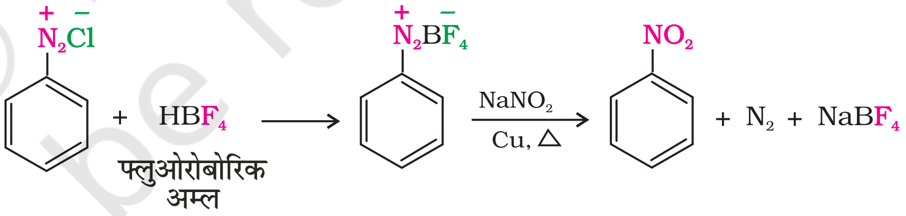
**5. हाइड्रॉक्सिल समूह द्वारा प्रतिस्थापन**

यदि डाइऐज़ोनियम लवण विलयन का ताप 283K तक बढ़ने दिया जाए तो लवण जलअपघटित होकर फीनॉल देते हैं।

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + H_2O \longrightarrow ArOH + N_2 + HCl$$

**6. $-NO_2$ समूह द्वारा प्रतिस्थापन**

जब डाइऐज़ोनियम फलुओरोबोरेट को कॉपर की उपस्थिति में सोडियम नाइट्राइट के जलीय विलयन में गरम किया जाता है, तब डाइऐज़ोनियम समूह, $-NO_2$ समूह द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है।

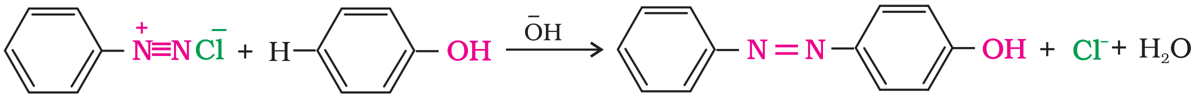



**(ख) अभिक्रियाएँ जिनमें डाइएज़ो समूह सुरक्षित रहता है**

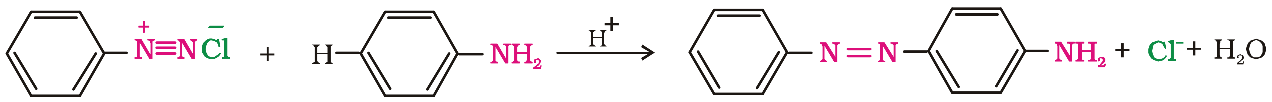
**युग्मन अभिक्रियाएँ**

युग्मन अभिक्रिया से प्राप्त ऐज़ो उत्पादों में दोनों ऐरोमैटिक वलयों एवं इन्हें जोड़ने वाले –N=N– आबंध के बीच विस्तारित संयुग्मन होता है। ये यौगिक प्रायः रंगीन होते हैं तथा रंजकों की तरह प्रयोग में आते हैं। बेन्जीन डाइएज़ोनियम क्लोराइड फ़ीनॉल से अभिक्रिया करने पर इसके पैरा स्थान पर युग्मित होकर पैरा हाइड्रोक्सीऐज़ोबेन्जीन बनाता है। इसी प्रकार की अभिक्रिया को **युग्मन अभिक्रिया** कहते हैं। इसी प्रकार से डाइऐज़ोनियम लवण की एनीलीन से अभिक्रिया द्वारा पेराऐमीनोऐजोबेन्जीन बनती है। यह एक इलेक्ट्रॉनरागी अभिक्रिया का उदाहरण है।

© NCERT not to be republished



*p*-हाइड्रोक्सीऐज़ोबेन्जीन (नारंगी रंजक)



*p*-ऐमीनोऐज़ोबेन्जीन (पीला रंजक)

## 13.10 ऐरोमैटिक यौगिकों के संश्लेषण में डाइऐज़ोलवणों का महत्व

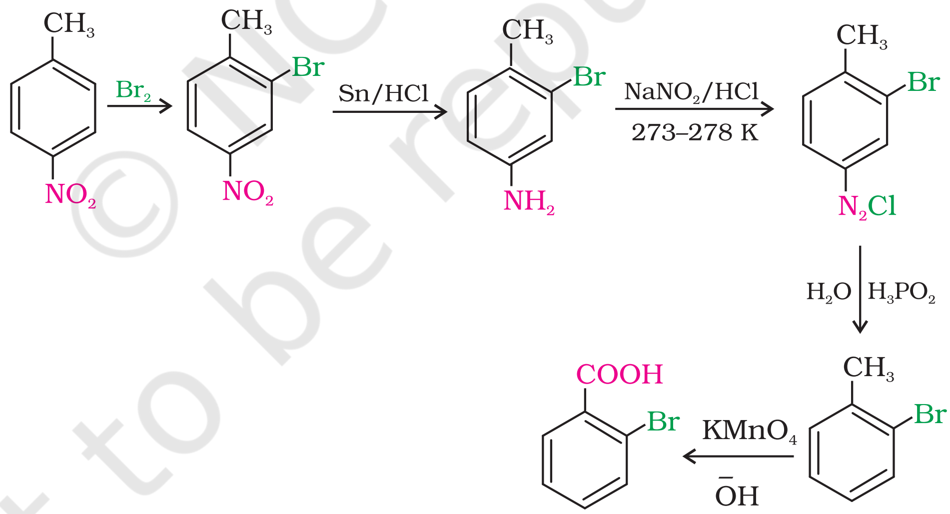
उपरोक्त अभिक्रियाओं से यह स्पष्ट है कि डाइऐज़ोनियम लवण बेन्जीन वलय में –F, –Cl, –Br, –I, –CN, –OH, $–NO_2$ आदि समूहों के प्रवेश के लिए उत्तम माध्यमिक हैं।

ऐरिल फ्लुओराइड एवं आयोडाइड को सीधे हैलोजनन द्वारा नहीं बनाया जा सकता। क्लोरोबेन्जीन में क्लोरीन के नाभिकरागी प्रतिस्थापन द्वारा सायनाइड समूह का प्रवेश नहीं कराया जा सकता, किंतु डाइऐज़ोनियम लवण से सायनोबेन्जीन को सरलता से बनाया जा सकता है।

अत: डाइऐज़ो समूह का अन्य समूहों द्वारा प्रतिस्थापन ऐसे ऐरोमैटिक प्रतिस्थापित यौगिकों को बनाने में सहायक है, जो सीधे बेन्जीन अथवा प्रतिस्थापित बेन्जीन से नहीं बनते।

**उदाहरण 13.5** आप 4-नाइट्रोटॉलूईन को 2-ब्रोमोबेन्ज़ोइक अम्ल में कैसे परिवर्तित करेंगे?

**हल**



### पाठ्यनिहित प्रश्न

**13.9** निम्नलिखित परिवर्तन कीजिए।

(i) 3-मेथिलऐनिलीन से 3-नाइट्रोटॉलूईन (ii) ऐनिलीन से 1, 3, 5-ट्राइब्रोमोबेन्जीन

## सारांश

**ऐमीनों** को अमोनिया के हाइड्रोजन परमाणुओं का ऐल्किल अथवा ऐरिल समूहों से प्रतिस्थापित व्युत्पन्न मान सकते हैं। अमोनिया में एक हाइड्रोजन परमाणु के प्रतिस्थापन से प्राप्त संरचना **$R\text{-}NH_2$** को **प्राथमिक ऐमीन** कहते हैं। **द्वितीयक ऐमीन** को **$R\text{-}NHR'$** अथवा **$R_2NH$** संरचना से तथा **तृतीयक ऐमीनों** को **$R_3N$**, **$RNR'R''$** अथवा **$R_2NR'$** संरचना द्वारा प्रदर्शित करते हैं। द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीन को सभी एल्किल समूह समान होने पर सरल ऐमीन तथा भिन्न होने पर मिश्रित ऐमीन कहते हैं। अमोनिया की भाँति तीनों तरह की ऐमीनों में नाइट्रोजन पर एक असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल होता है जिसके कारण ये **लूईस** क्षारक की तरह व्यवहार करती हैं।

ऐमीन प्राय: नाइट्रो, हैलाइड, ऐमाइड, इमाइड इत्यादि यौगिकों से बनती हैं। ये हाइड्रोजन आबंधन प्रदर्शित करती हैं जिससे इनके भौतिक गुण प्रभावित होते हैं। **ऐल्किल ऐमीन** में इलेक्ट्रॉन त्यागने, त्रिविम, तथा H–आबंधन कारक प्रोटिक विलायक में प्रतिस्थापित अमोनियम धनायन के स्थायित्व अर्थात् क्षारकता को प्रभावित करते हैं। ऐल्किल ऐमीन अमोनिया से प्रबल क्षारक होते हैं। **ऐरोमैटिक अमीन** में इलेक्ट्रॉन विमोचक व अपनयक समूह क्रमश: क्षारकता में वृद्धि एवं ह्रास करते हैं। **ऐनिलीन** अमोनिया से दुर्बल क्षारक है। ऐमीनों की अभिक्रियाएं नाइट्रोजन पर उपस्थित असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल की उपलब्धता द्वारा निर्धारित होती हैं। नाइट्रोजन परमाणु पर उपस्थित हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या का अभिक्रिया के प्रकार तथा प्राप्त उत्पाद की प्रकृति पर प्रभाव प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीनों की पहचान तथा विभेद के लिए उत्तरदायी है। पेराटॉलूईनसल्फोनिल क्लोराइड प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक एमीनों की पहचान के लिए प्रयोग में लाया जाता है। बेन्जीन वलय में ऐमीनो समूह की उपस्थिति ऐरोमैटिक ऐमीन की अभिक्रियाशीलता को बढ़ा देती है। ऐरोमैटिक ऐमीनों की अभिक्रियाशीलता को ऐसिलन द्वारा नियंत्रित किया जा सकता है। **ऐसिलन** में एमीन की ऐसिल क्लोराइड अथवा ऐसीटिक एनहाइड्राइड से अभिक्रिया कराते हैं। **ट्राइमेथिलएमीन** जैसी तृतीयक ऐमीन का प्रयोग कीट आकर्षणकर्मक के रूप में किया जाता है।

प्राय: ऐरिलऐमीन से प्राप्त किए जाने वाले **ऐरिलडाइएज़ोनियम** लवण; विभिन्न प्रकार के नाभिकरागियों द्वारा प्रतिस्थापित किए जा सकते हैं जिससे डाइएज़ो समूह के अपचायक निष्कासन द्वारा ऐरिल हैलाइड, सायनाइड, फ़ीनॉल तथा ऐरीन प्राप्त करने की लाभप्रद विधि उपलब्ध होती है। डाइऐज़ोनियम लवण की फ़ीनॉल अथवा ऐरिल ऐमीन के साथ युग्मन अभिक्रिया से **ऐज़ो रंजक** प्राप्त होते हैं।

## अभ्यास

**13.1** निम्नलिखित यौगिकों को प्राथमिक द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीनों में वर्गीकृत कीजिए तथा इनके आइयूपीएसी नाम लिखिए।

(i) $(CH_3)_2CHNH_2$ (ii) $CH_3(CH_2)_2NH_2$ (iii) $CH_3NHCH(CH_3)_2$

(iv) $(CH_3)_3CNH_2$ (v) $C_6H_5NHCH_3$ (vi) $(CH_3CH_2)_2NCH_3$

(vii) $m$–$BrC_6H_4NH_2$

**13.2** निम्नलिखित युगलों के यौगिकों में विभेद के लिए एक रासायनिक परीक्षण दीजिए–

(i) मेथिलऐमीन एवं डाइमेथिलऐमीन

(ii) द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीन

(iii) ऐथलऐमीन एवं ऐनिलीन

(iv) ऐनिलीन एवं बेन्जिलऐमीन

(v) ऐनिलीन एवं N मेथिलऐनिलीन।

**13.3** निम्नलिखित के कारण बताइए–

(i) ऐनिलीन का $pK_b$ मेथिलऐमीन की तुलना में अधिक होता है।

(ii) ऐथिलऐमीन जल में विलेय है जबकि ऐनिलीन नहीं।

(iii) मेथिलऐमीन फेरिक क्लोराइड के साथ जल में अभिक्रिया करने पर जलयोजित फेरिक आक्साइड का अवक्षेप देता है।

(iv) यद्यपि ऐमीनों समूह इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में *आर्थो* एव *पैरा* निर्देशक होता है फिर भी ऐनिलीन नाइट्रोकरण द्वारा यथेष्ट मात्रा में मेटानाइट्रोऐनीलीन देती है।

(v) ऐनिलीन फ्रिडेल क्राफ्ट्स अभिक्रिया प्रदर्शित नहीं करती।

(vi) ऐरोमैटिक ऐमीनों के डाइऐज़ोनियम लवण ऐलीफैटिक ऐमीनों से प्राप्त लवण से अधिक स्थायी होते हैं।

(vii) प्राथमिक ऐमीन के संश्लेषण में गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण को प्राथमिकता दी जाती है।

**13.4** निम्नलिखित को क्रम में लिखिए–

(i) $pK_b$ मान के घटते क्रम में–

$C_2H_5NH_2$, $C_6H_5NHCH_3$, $(C_2H_5)_2NH$ एवं $C_6H_5NH_2$

(ii) क्षारकीय प्राबल्य के घटते क्रम में–

$C_6H_5NH_2$, $C_6H_5N(CH_3)_2$, $(C_2H_5)_2NH$ एवं $CH_3NH_2$

(iii) क्षारकीय प्राबल्य के बढ़ते क्रम में–

(क) ऐनिलीन, पैरा-नाइट्रोऐनिलीन, एवं पैरा-टॉलूडीन

(ख) $C_6H_5NH_2$, $C_6H_5NHCH_3$, $C_6H_5CH_2NH_2$

(iv) गैस अवस्था में घटते हुए क्षारकीय प्राबल्य के क्रम में–

$C_2H_5NH_2$, $(C_2H_5)_2NH$, $(C_2H_5)_3N$ एवं $NH_3$

(v) क्वथनांक के बढ़ते क्रम में–

$C_2H_5OH$, $(CH_3)_2NH$, $C_2H_5NH_2$

(vi) जल में विलेयता के बढ़ते क्रम में–

$C_6H_5NH_2$, $(C_2H_5)_2NH$, $C_2H_5NH_2$

**13.5** इन्हें आप कैसे परिवर्तित करेंगे–

(i) एथेनॉइक अम्ल को मेथेनेमीन में

(ii) हैक्सेननाइट्राइल को 1-ऐमीनोपेन्टेन में

(iii) मेथेनॉल को एथेनॉइक अम्ल में

(iv) एथेनेमीन को मेथेनेमीन में

(v) एथेनॉइक अम्ल को प्रोपेनॉइक अम्ल में

(vi) मेथेनेमीन को ऐथेनेमीन में

(vii) नाइट्रोमेथेन को डाइमेथिलऐमीन में

(viii) प्रोपेनॉइक अम्ल को ऐथेनॉइक अम्ल में?

**13.6** प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीनों की पहचान की विधि का वर्णन कीजिए। इन अभिक्रियाओं के रासायनिक समीकरण भी लिखिए।

**13.7** निम्न पर लघु टिप्पणी लिखिए–

(i) कार्बिलऐमीन अभिक्रिया

(ii) डाइऐज़ोकरण

(iii) हॉफमान ब्रोमेमाइड अभिक्रिया

(iv) युग्मन अभिक्रिया

(v) अमोनीअपघटन

(vi) ऐसीटिलन

(vii) गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण

**13.8** निम्न परिवर्तन निष्पादित कीजिए–

(i) नाइट्रोबेन्जीन सें बेन्ज़ोइक अम्ल

(ii) बेन्जीन से *m*-ब्रोमोफीनॉल

(iii) बेन्ज़ोइक अम्ल से ऐनिलीन

(iv) ऐनिलीन से 2, 4, 6-ट्राइब्रोमोफ्लुओरोबेन्ज़ीन

(v) बेन्ज़िल क्लोराइड से 2-फ़ेनिलएथेनेमीन

(vi) क्लोरोबेन्ज़ीन से *p*-क्लोरोऐनिलीन

(vii) ऐनिलीन से *p*-ब्रोमोऐनिलीन

(viii) बेन्ज़एमाइड से टॉलूईन

(ix) ऐनीलीन से बेन्ज़ाइल ऐल्कोहॉल।

© NCERT not to be republished

**13.9** निम्न अभिक्रियाओं में A, B, तथा C की संरचना दीजिए–

(i) $CH_3CH_2I \xrightarrow{NaCN} A \xrightarrow[\text{आंशिक जलयोजन}]{OH^-} B \xrightarrow{NaOH+Br_2} C$

(ii) $C_6H_5N_2Cl \xrightarrow{CuCN} A \xrightarrow{H_2O/H^+} B \xrightarrow[\Delta]{NH_3} C$

(iii) $CH_3CH_2Br \xrightarrow{KCN} A \xrightarrow{LiAlH_4} B \xrightarrow[0°C]{HNO_2} C$

(iv) $C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Fe/HCl} A \xrightarrow[273\,K]{NaNO_2+HCl} B \xrightarrow[\Delta]{H_2O/H^+} C$

(v) $CH_3COOH \xrightarrow[\Delta]{NH_3} A \xrightarrow{NaOBr} B \xrightarrow{NaNO_2/HCl} C$

(vi) $C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Fe/HCl} A \xrightarrow[273\,K]{HNO_2} B \xrightarrow{C_6H_5OH} C$

**13.10** एक ऐरोमैटिक यौगिक 'A' जलीय अमोनिया के साथ गरम करने पर यौगिक 'B' बनाता है जो $Br_2$ एवं KOH के साथ गरम करने पर अणु सूत्र $C_6H_7N$ वाला यौगिक 'C' बनाता है। A, B एवं C यौगिकों की संरचना एवं इनके आइयूपीएसी नाम लिखिए।

**13.11** निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूर्ण कीजिए–

(i) $C_6H_5NH_2 + CHCl_3 +$ (ऐल्कोहॉली) $KOH \rightarrow$

(ii) $C_6H_5N_2Cl + H_3PO_2 + H_2O \rightarrow$

(iii) $C_6H_5NH_2 + H_2SO_4$ (सांद्र) $\rightarrow$

(iv) $C_6H_5N_2Cl + C_2H_5OH \rightarrow$

(v) $C_6H_5NH_2 + Br_2\,(aq) \rightarrow$

(vi) $C_6H_5NH_2 + (CH_3CO)_2\,O \rightarrow$

(vii) $C_6H_5N_2Cl \xrightarrow[(ii)\,NaNO_2/Cu,\Delta]{(i)\,HBF_4}$

**13.12** ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन को गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण से क्यों नहीं बनाया जा सकता?

**13.13** ऐलीफैटिक एवं ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीनों की नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया लिखिए।

**13.14** निम्नलिखित में प्रत्येक का संभावित कारण बताइए–

(i) समतुल्य अणु द्रव्यमान वाले ऐमीनों की अम्लता ऐल्कोहॉलों से कम होती है।

(ii) प्राथमिक ऐमीनों का क्वथनांक तृतीयक एमीनों से अधिक होता है।

(iii) ऐरोमैटिक ऐमीनों की तुलना में ऐलीफैटिक ऐमीनों प्रबल क्षारक होते हैं।

## कुछ पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर

**13.4** (i) $(C_2H_5)_2\,NH > C_2H_5NH_2 > C_6H_5CH_2NH_2 > C_6H_5NH_2 > NH_3$

(ii) $C_6H_5NH_2 < C_2H_5NH_2 < (C_2H_5)_3N < (C_2H_5)_2NH$

(iii) $C_6H_5NH_2 < C_6H_5CH_2NH_2 < (CH_3)_3N < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH$

not to be republished © NCERT

12088CH14

# एकक 14

# जैव-अणु

## उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप –

- कार्बोहाइड्रेट, प्रोटीन, न्यूक्लीक अम्ल तथा हार्मोन जैसे जैव अणुओं के अभिलाक्षणिक गुण बता सकेंगे।
- कार्बोहाइड्रेट, प्रोटीन, न्यूक्लीक अम्ल तथा विटामिनों का वर्गीकरण उनकी संरचना के आधार पर कर सकेंगे।
- DNA तथा RNA में अंतर स्पष्ट कर पाएंगे।
- जैव तंत्र में इन जैव अणुओं की भूमिका की व्याख्या कर सकेंगे।

*यह शरीर की रासायनिक अभिक्रियाओं की सुव्यवस्थित एवं समक्रमिक और समकालिक प्रगति है जो जीवन को प्रेरित करती है।*

एक जैव-तंत्र स्वयं वृद्धि करता है, कायम रहता है तथा स्वयं का पुनर्जनन करता है। जैव-तंत्र की सबसे आश्चर्यजनक बात यह है कि यह अजैविक परमाणुओं तथा अणुओं से मिलकर बनता है। जीवित तंत्र में रसायनतः क्या होता है? इसके ज्ञान का अनुसरण **जैव रसायन** के क्षेत्र के अंतर्गत आता है। जैव-तंत्र अनेक जटिल जैव अणु जैसे कार्बोहाइड्रेट, प्रोटीन, न्यूक्लीक अम्ल, लिपिड आदि से मिलकर बनते हैं। प्रोटीन तथा कार्बोहाइड्रेट हमारे भोजन के आवश्यक अवयव हैं। ये जैव अणु आपस में अन्योन्यक्रिया करते हैं तथा जैव-प्रणाली का आण्विक आधार बनाते हैं। इसके अतिरिक्त कुछ सरल अणु जैसे विटामिन और खनिज लवण भी जीवों की कार्य-प्रणालियों में महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं। इनमें से कुछ जैव अणुओं की संरचनाएं एवं कार्य प्रणालियों की विवेचना इस एकक में की गई है।

## 14.1 कार्बोहाइड्रेट

कार्बोहाइड्रेट मुख्यतया पौधों द्वारा उत्पन्न किए जाते हैं तथा प्राकृतिक कार्बनिक यौगिकों का वृहत समूह बनाते हैं। कार्बोहाइड्रेट के कुछ सामान्य उदाहरण इक्षु-शर्करा, ग्लूकोस तथा स्टार्च (मंड) आदि हैं। इनमें से अधिकांश का सामान्य सूत्र $C_x(H_2O)_y$, होता है तथा पहले इन्हें कार्बन के हाइड्रेट माना जाता था जिसके कारण इनका नाम कार्बोहाइड्रेट व्युत्पन्न हुआ। उदाहरणार्थ ग्लूकोस का सूत्र ($C_6H_{12}O_6$) यहाँ दिए सामान्य सूत्र $C_6(H_2O)_6$ के अनुरूप है। परंतु वे सभी यौगिक जो इस सूत्र के अनुरूप हैं, कार्बोहाइड्रेट के रूप में वर्गीकृत नहीं किए जा सकते। जैसे कि ऐसीटिक अम्ल ($CH_3COOH$) का सूत्र इस सामान्य सूत्र $C_2(H_2O)_2$ में सही बैठता है परंतु यह कार्बोहाइड्रेट नहीं है। इसी प्रकार रैम्नोस ($C_6H_{12}O_5$) एक कार्बोहाइड्रेट है परंतु इस परिभाषा में सही नहीं बैठता। अधिकांश अभिक्रियाएं यह प्रदर्शित करती हैं कि इनमें एक विशिष्ट प्रकार्यात्मक समूह होता है। रासायनिक रूप से, *कार्बोहाइड्रेटों को ध्रुवण घूर्णक पॉलिहाइड्रॉक्सी ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन अथवा उन यौगिकों की तरह परिभाषित किया जा सकता है जो जलअपघटन के उपरांत इस प्रकार की इकाइयाँ देते हैं।* कुछ कार्बोहाइड्रेटों को जो स्वाद में मीठे होते हैं, *शर्करा* कहते हैं। घरेलू उपयोग में आने वाली सामान्य शर्करा को *सूक्रोस* कहते हैं। जबकि दुग्ध में पाए जाने वाली शर्करा को *दुग्ध-शर्करा*

© NCERT not to be republished

या *लैक्टोस* कहते हैं। कार्बोहाइड्रेटों को *सैकैराइड* भी कहते हैं [ग्रीक; *सैकेरॉन* (*Sekcharon*) का तात्पर्य शर्करा है]।

### 14.1.1 कार्बोहाइड्रेट का वर्गीकरण

कार्बोहाइड्रेटों को जलअपघटन में उनके व्यवहार के आधार पर मुख्यत: निम्नलिखित तीन वर्गों में वर्गीकृत किया गया है।

(i) *मोनोसैकैराइड*– वे कार्बोहाइड्रेट जिसको पॉलिहाइड्राक्सी ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन के और अधिक सरल यौगिकों में जल अपघटित नहीं किया जा सकता, मोनोसैकैराइड कहलाते हैं। लगभग 20 मोनोसैकैराइड प्रकृति में ज्ञात हैं। इसके कुछ सामान्य उदाहरण ग्लूकोस, फ्रक्टोज़, राइबोस आदि हैं।

(ii) *ओलिगोसैकैराइड*– वे कार्बोहाइड्रेट जिनके जलअपघटन से मोनोसैकैराइड की दो से दस तक इकाइयाँ प्राप्त होती हैं, ओलिगोसैकैराइड कहलाते हैं। जलअपघटन से प्राप्त मोनोसैकैराइडों की संख्या के आधार पर इन्हें पुन: डाइसैकैराइड, ट्राइसैकैराइड, टेट्रासैकैराइड आदि में वर्गीकृत किया गया है। इनमें से डाइसैकैराइड प्रमुख हैं। डाइसैकैराइड के जलअपघटन से प्राप्त दो मोनोसैकैराइड इकाइयाँ समान अथवा भिन्न हो सकती हैं। उदाहरणार्थ, सूक्रोस का एक अणु जल अपघटन द्वारा ग्लूकोस व फ्रक्टोज़ की एक-एक इकाई देता है, जबकि माल्टोस से प्राप्त दोनों इकाइयाँ केवल ग्लूकोस की होती हैं।

(iii) *पॉलिसैकैराइड*– वे कार्बोहाइड्रेट जिनके जल अपघटन पर अत्यधिक संख्या में मोनोसैकैराइड इकाइयाँ प्राप्त होती हैं, पॉलिसैकैराइड कहलाते हैं। इसके कुछ प्रमुख उदाहरण स्टार्च, सेलुलोस, ग्लाइकोजन तथा गोंद आदि हैं। पॉलिसैकैराइड स्वाद में मीठे नहीं होते अत: इन्हें अशर्करा भी कहते हैं।

कार्बोहाइड्रेट को अपचायी एवं अनपचायी शर्करा में भी वर्गीकृत किया जा सकता है। उन सभी कार्बोहाइड्रेटों को जो फेलिंग विलयन तथा टॉलेन अभिकर्मक को अपचित कर देते हैं, *अपचायी शर्करा* कहा जाता है। सभी मोनोसैकैराइड चाहे वे ऐल्डोस हों अथवा कीटोस, अपचायी शर्करा होती है।

### 14.1.2 मोनोसैकैराइड

कार्बन परमाणुओं की संख्या एवं प्रकार्यात्मक समूह के आधार पर मोनोसैकैराइड को पुन: वर्गीकृत किया जा सकता है। यदि मोनोसैकैराइड में ऐल्डिहाइड समूह है तो उसे **ऐल्डोस** और यदि उसमें कीटो समूह है तो उसे **कीटोस** कहते हैं। मोनोसैकैराइड में निहित कार्बन परमाणुओं की संख्या को भी नाम में सम्मिलित किया जाता है जो कि सारणी 14.1 में दिए गए उदाहरणों से स्पष्ट है–

**सारणी 14.1– विभिन्न प्रकार के मोनोसैकैराइड**

| कार्बन परमाणु | सामान्य पद | ऐल्डिहाइड | कीटोन |
|---|---|---|---|
| 3 | ट्रायोस | ऐल्डोट्रायोस | कीटोट्रायोस |
| 4 | टेट्रोस | ऐल्डोटेट्रोस | कीटोटेट्रोस |
| 5 | पेन्टोस | ऐल्डोपेन्टोस | कीटोपेन्टोस |
| 6 | हैक्सोज | ऐल्डोहैक्सोज | कीटो हैक्सोस |
| 7 | हेप्टोस | ऐल्डोहैप्टोस | कीटोहैप्टोस |

#### 14.1.2.1 ग्लूकोस

ग्लूकोस प्रकृति में मुक्त अथवा संयुक्त अवस्था में मिलता है। यह मीठे फलों तथा शहद में उपस्थित होता है। पके हुए अंगूर में भी बहुत अधिक मात्रा में ग्लूकोस होता है। इसे निम्नानुसार बनाया जा सकता है।



© NCERT not to be republished

## ग्लूकोस को बनाने की विधियाँ

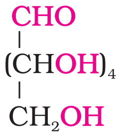
1. *सूक्रोस (इक्षु-शर्करा) से–* सूक्रोस को तनु HCl अथवा $H_2SO_4$ के साथ ऐल्कोहॉलिक विलयन में क्वथन करने पर ग्लूकोस तथा फ्रक्टोज़ समान मात्रा में प्राप्त होते हैं।

$$\underset{\text{सूक्रोस}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\text{ग्लूकोस}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{फ्रक्टोस}}{C_6H_{12}O_6}$$

2. *स्टार्च से–* औद्योगिक स्तर पर ग्लूकोस को स्टार्च के जल अपघटन से प्राप्त किया जाता है। इसके लिए स्टार्च को तनु $H_2SO_4$ के साथ 393 K दाब पर क्वथन किया जाता है।

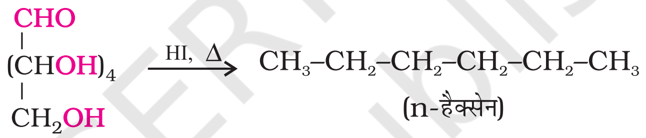
$$\underset{\text{स्टार्च अथवा सेलुलोस}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + nH_2O \xrightarrow[\text{393K; 2-3 वायु-दाब}]{H^+} \underset{\text{ग्लूकोस}}{nC_6H_{12}O_6}$$

## ग्लूकोस की संरचना

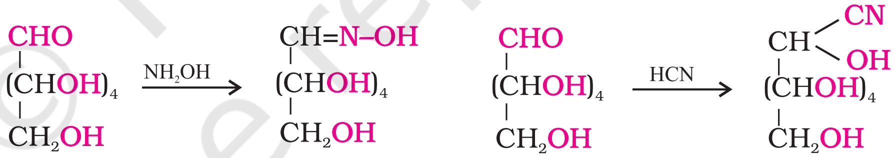



ग्लूकोस एक ऐल्डोहैक्सोस है तथा इसे डेक्सट्रोस कहते हैं। यह अनेक कार्बोहाइड्रेटों यथा स्टार्च, सेलुलोस आदि का एकलक होता है। यह संभवतः पृथ्वी पर बहुतायत में पाया जाने वाला कार्बनिक यौगिक है। निम्नलिखित प्रमाणों के आधार पर यह संरचना दिए गए चित्र के अनुसार प्रदर्शित की जा सकती है–

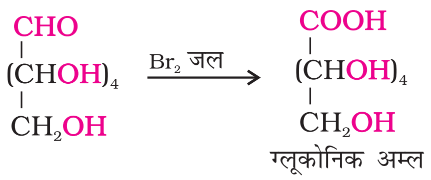
1. इसका आण्विक सूत्र $C_6H_{12}O_6$ पाया गया।
2. HI के साथ लंबे समय तक गरम करने पर यह n- हैक्सेन देता है जो यह प्रदर्शित करता है कि सभी छः कार्बन परमाणु एक ऋजु श्रृंखला में जुड़े हैं।




3. ग्लूकोस, हाइड्रॉक्सिल ऐमीन के साथ अभिक्रिया करने पर एक ऑक्सिम देता है तथा हाइड्रोजन सायनाइड के एक अणु से संयोग कर सायनोहाइड्रिन देता है। ये अभिक्रियाएं ग्लूकोस में कार्बोनिल समूह (>C = O) की उपस्थिति की पुष्टि करती हैं।

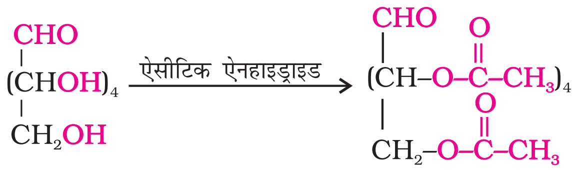



4. ग्लूकोस ब्रोमीन जल जैसे दुर्बल ऑक्सीकरण कर्मक द्वारा ऑक्सीकरण से छः कार्बन परमाणुयुक्त कार्बोक्सिलिक अम्ल (ग्लूकोनिक अम्ल) देता है। यह सिद्ध करता है कि ग्लूकोस का कार्बोनिल समूह ऐल्डिहाइड समूह के रूप में उपस्थित है।

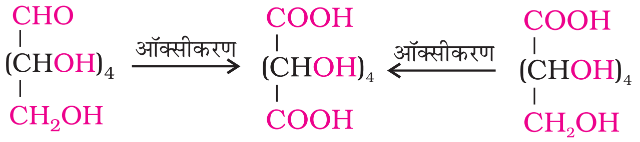



5. ग्लूकोस के ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड द्वारा ऐसीटिलन से ग्लूकोस पेन्टाऐसीटेट बनाता है जो ग्लूकोस में पाँच –OH समूहों की उपस्थिति की पुष्टि करता है। चूँकि ग्लूकोस स्थायी यौगिक है, अतः पाँच –OH समूह भिन्न-भिन्न कार्बन परमाणु से जुड़े होने चाहिए।

© NCERT not to be republished

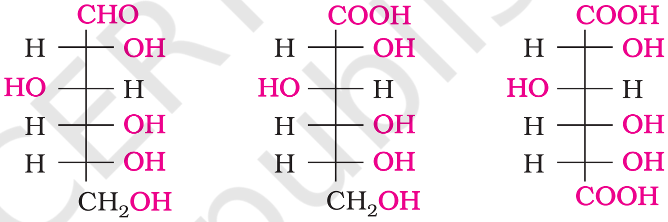



6. ग्लूकोस तथा ग्लूकोनिक अम्ल दोनों ही नाइट्रिक अम्ल द्वारा ऑक्सीकरण से एक डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल, सैकैरिक अम्ल बनाते हैं। यह ग्लूकोस में प्राथमिक ऐल्कोहॉलिक समूह की उपस्थिति को दर्शाता है।




ग्लूकोस सैकैरिक अम्ल ग्लूकोनिक अम्ल

बहुत से अन्य अनेक गुणों के अध्ययन के उपरांत फिशर ने विभिन्न –OH समूहों की सही दिक्-स्थान व्यवस्था को दर्शाया। इसका सही विन्यास संरचना I द्वारा निरूपित होता है। ग्लूकोनिक अम्ल को संरचना II तथा सैकेरिक अम्ल को संरचना III द्वारा निरूपित करते हैं।




I II III

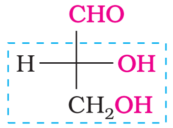
ग्लूकोस को सही रूप में D(+)– ग्लूकोस नाम देते हैं। ग्लूकोस के नाम से पहले लिखा 'D' इसके विन्यास को निरूपित करता है जबकि '(+)' अणु की दक्षिण ध्रुवण घूर्णकता को निरूपित करता है। यह स्मरणीय है कि 'D' व 'L' का, यौगिक की ध्रुवण घूर्णकता से कोई संबंध नहीं है एवं इनका शब्द 'd' तथा 'l' से भी कोई संबंध नहीं है (एकक–10 देखें) 'D' व 'L' संकेत चिह्नों का अर्थ नीचे दिया गया है।

किसी यौगिक के नाम से पहले लिखे अक्षर D व L उसके किसी विशेष यौगिक के त्रिविम समावयवी के किसी अन्य यौगिक जिसका विन्यास ज्ञात हो के आपेक्षिक विन्यास को प्रदर्शित करते हैं। कार्बोहाइड्रेटों में यह संबंध ग्लिसरैल्डिहाइड के किसी विशेष समावयवी से दर्शाया जाता है। ग्लिसरैल्डिहाइड में एक असममित कार्बन परमाणु होता है तथा इसके दो प्रतिबिंब रूप होते हैं जिन्हें निम्न प्रकार से दर्शाया जा सकता है—

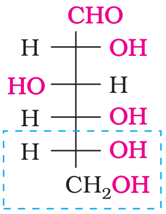
D(+) – ग्लिसरैल्डिहाइड L(–) – ग्लिसरैल्डिहाइड

© NCERT not to be republished

ग्लिसरैलिडहाइड के (+) समावयवी का विन्यास 'D' होता है (इसका अर्थ है कि जब हम विशेष नियमों का अनुसरण करते हुए, जिन्हें आप आगे की कक्षाओं में पढ़ेंगे, इसकी संरचना कागज पर लिखते हैं तो संरचना में –OH समूह दाहिनी ओर होता है। वे सभी यौगिक जिनका सहसंबंध रासायनिक रूप से ग्लिसरैल्डिहाइड के D (+) समावयवी से स्थापित किया जा सकता है, D-विन्यास वाले कहलाते हैं। जबकि वे जिनका सहसंबंध ग्लिसरैल्डिहाइड के L(–) समावयवी से स्थापित किया जा सकता है L-विन्यास वाले कहलाते हैं। आप संरचना में देख सकते हैं कि L(–) समावयवी में –OH समूह बायीं ओर है। किसी मोनोसैकैराइड के विन्यास के निर्धारण के लिए इसके सबसे नीचे वाले असममित कार्बन परमाणु (जैसा कि नीचे दर्शाया गया है) की तुलना करते हैं जैसे कि (+) ग्लूकोस में सबसे नीचे वाले असममित कार्बन परमाणु में —OH समूह दाईं ओर है जिसकी तुलना D (+) ग्लिसरैल्डिहाइड से की जा सकती है अतः (+) ग्लूकोस का विन्यास D निर्धारित किया जाता है। ग्लूकोस के अन्य असममित कार्बनों पर इस तुलना में ध्यान नहीं देते। इस तुलना के लिए संरचना को इस प्रकार लिखा जाता है कि सर्वाधिक ऑक्सीकृत कार्बन परमाणु (यहाँ – CHO) शीर्ष पर रहे।



D– (+) – ग्लिसरैल्डिहाइड



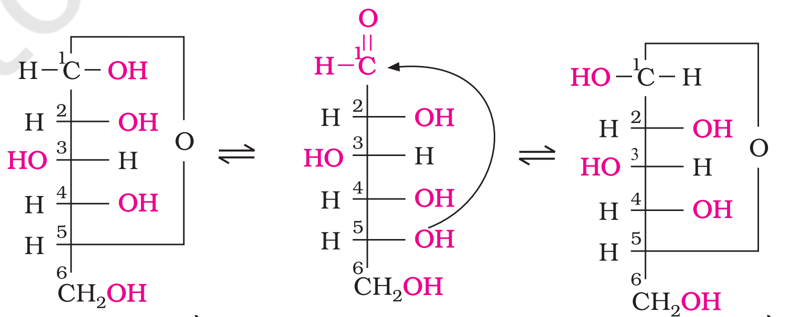
D–(+) – ग्लूकोस

## ग्लूकोस की चक्रीय संरचना

संरचना I ग्लूकोस के अधिकांश गुणों को स्पष्ट करती है परंतु निम्नलिखित अभिक्रियाएं एवं तथ्य इस संरचना द्वारा स्पष्ट नहीं होते।

1. ऐल्डिहाइड समूह उपस्थित होते हुए भी ग्लूकोस शिफ-परीक्षण नहीं देता एवं यह $NaHSO_3$ के साथ हाइड्रोजन सल्फाइड योगज उत्पाद नहीं बनाता।
2. ग्लूकोस का पेन्टाऐसीटेट, हाइड्रॉक्सिलऐमीन के साथ अभिक्रिया नहीं करता जो मुक्त —CHO समूह की अनुपस्थिति को इंगित करता है।
3. ग्लूकोस दो भिन्न क्रिस्टलीय रूपों में पाया जाता है जिन्हें α तथा β कहते हैं। ग्लूकोस का α रूप (गलनांक 419 K) इसके सांद्र विलयन से 303 K ताप पर क्रिस्टलीकरण द्वारा प्राप्त किया जाता है जबकि ग्लूकोस का β रूप (गलनांक 423 K) 371 K पर ग्लूकोस के गरम एवं संतृप्त विलयन से इसके क्रिस्टलीकरण से प्राप्त किया जाता है।

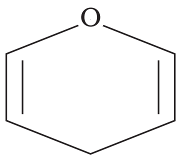
ग्लूकोस की विवृत शृंखला संरचना (I) द्वारा उपरोक्त व्यवहार को नहीं समझाया जा सकता। यह सुझाव दिया गया कि —OH समूहों में से एक, —CHO समूह से योगज द्वारा चक्रीय हैमीऐसीटैल संरचना बनाता है। यह पाया गया कि ग्लूकोस एक छः सदस्यीय वलय बनाता है जिसमें C-5 पर उपस्थित —OH समूह वलय निर्माण करता है। यह —CHO समूह की अनुपस्थिति एवं ग्लूकोस के निम्नानुसार दर्शाए गए दो रूपों के अस्तित्व को समझाता है। ये दोनों चक्रीय रूप ग्लूकोस की विवृत शृंखला के साथ साम्य में रहते हैं।



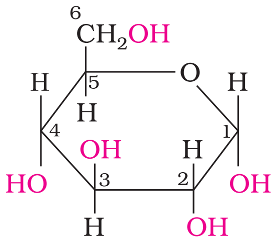
α – D – (+) – ग्लूकोस β – D– (+) – ग्लूकोस

© NCERT not to be republished

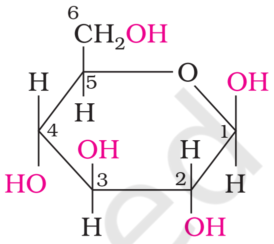
ग्लूकोस के दोनों चक्रीय हैमीऐसीटैल रूपों में भिन्नता केवल $C_1$ पर उपस्थित हाइड्रॉक्सिल समूह के विन्यास में होती है। इसे ऐनोमरी कार्बन (चक्रीकरण से पूर्व ऐल्डीहाइड कार्बन) कहते हैं। ऐसे समावयवी अर्थात $\alpha$ तथा $\beta$ रूपों को **ऐनोमर** कहते हैं। पाइरैन से समानता के होने के कारण ग्लूकोस की छः सदस्यीय वलय वाली संरचना को **पाइरैनोस संरचना** ($\alpha$ या $\beta$) कहते हैं। पाइरैन एक ऑक्सीजन तथा पाँच कार्बन परमाणुयुक्त चक्रीय संरचना है। ग्लूकोस की चक्रीय संरचना को अधिक सही रूप में नीचे दी गई **हावर्थ संरचना** द्वारा निरूपित किया जा सकता है।



पाइरैन



$\alpha$ – D – (+) – ग्लूकोपाइरैनोस



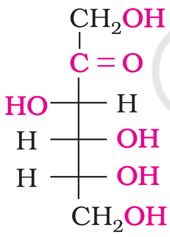
$\beta$ – D – (+) – ग्लूकोपाइरैनोस

### 14.1.2.2 फ्रक्टोज़ (फल शर्करा)

फ्रक्टोज़ एक महत्वपूर्ण कीटोहैक्सोस है। यह डाइसैकेराइड, सूक्रोस के जलअपघटन पर ग्लूकोस के साथ प्राप्त होता है। फ्रक्टोज़ एक प्राकृतिक मोनोसैकेराइड है जो कि फलों एवं सब्ज़ियों में पाया जाता है। शुद्ध अवस्था में मधुरक के रूप में प्रयोग होता है।

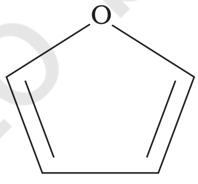
#### फ्रक्टोज़ की संरचना

फ्रक्टोज़ का अणुसूत्र भी $C_6H_{12}O_6$ होता है। इसकी रासायनिक अभिक्रियाओं के आधार पर यह पाया गया कि फ्रक्टोस में कार्बन संख्या 2 पर एक कीटोनिक समूह है तथा ग्लूकोस के समान छः कार्बन परमाणुओं की एक ऋजु शृंखला है। यह D- श्रेणी से संबंधित है तथा वामु ध्रुवण घूर्णक यौगिक है। इसे उपयुक्त रूप से D-(–) फ्रक्टोज़ लिखा जा सकता है। यहाँ इसकी विवृत शृंखला संरचना दी गई है।

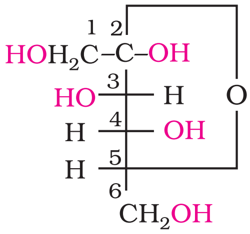


D – (–) –फ्रक्टोज़

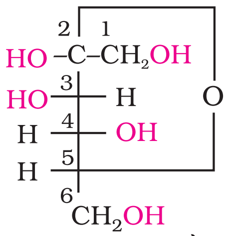
यह भी दो चक्रीय संरचनाओं में उपस्थित रहता है जो $C_5$ पर उपस्थित –OH तथा (> C=O) के योगज से प्राप्त होती है। इस प्रकार पाँच सदस्यीय वलय बनती है तथा फ्यूरान से समानता के कारण इसे **फ्यूरेनोस** कहा जाता है। फ्यूरान एक पाँच सदस्यीय वलय संरचना है जिसमें एक ऑक्सीजन परमाणु तथा चार कार्बन परमाणु होते हैं।



फ्यूरान



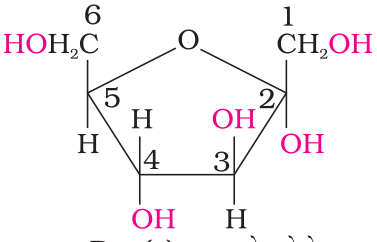
$\alpha$ – D – (–) – फ्रक्टोफ्यूरेनोस



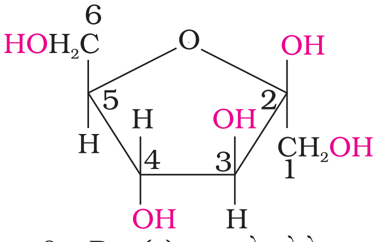
$\beta$ – D – (–) – फ्रक्टोफ्यूरेनोस

फ्रक्टोज़ के दोनों ऐनोमर की चक्रीय संरचना को हावर्थ संरचनाओं द्वारा निम्न प्रकार से निरूपित किया जाता है—

© NCERT not to be republished




α – D – (–) – फ्रक्टोफ्यूरेनोस




β – D – (–) – फ्रक्टोफ्यूरेनोस

### 14.1.3 डाइसैकैराइड

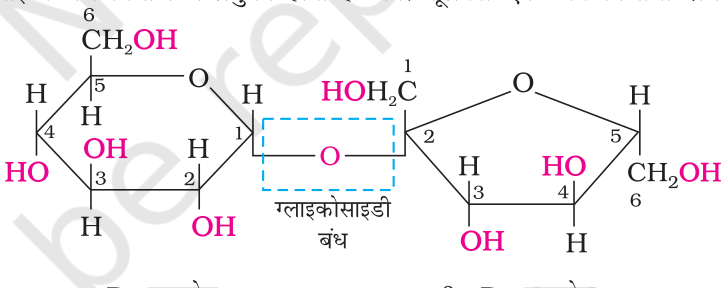
हम पहले पढ़ चुके हैं कि डाइसैकैराइडों का तनु अम्ल अथवा एन्जाइम की उपस्थिति में जलअपघटन द्वारा समान अथवा असमान मोनोसैकैराइडों के दो अणु देते हैं। दोनों मोनोसैकैराइड इकाइयाँ, जल के एक अणु के निष्कासन के उपरांत बने ऑक्साइड बंध द्वारा जुड़ी रहती हैं। परमाणु के द्वारा दो मोनोसैकैराइड इकाइयों में इस प्रकार के आबंध को *ग्लाइकोसाइडी बंध* कहते हैं।

यदि डाइसैकैराइड में मोनोसैकैराइडों के अपचायी समूह जैसे ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन आबंधित हों तो वह अनअपचायी शर्करा होती है। उदाहरणार्थ सूक्रोस। दूसरी ओर यदि शर्करा में ये प्रकार्यात्मक समूह मुक्त हों तो यह **अपचायी शर्करा** कहलाती है। उदाहरणार्थ– माल्टोस तथा लेक्टोस।

I. *सूक्रोस–* सूक्रोस एक सामान्य डाइसैकैराइड है जो जलअपघटन पर सममोलर (equimolar) मात्रा में D-(+)-ग्लूकोस तथा D-(-) फ्रक्टोज़ देता है।

$$\underset{\text{सूक्रोस}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{D-(+)-ग्लूकोस}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{D-(–)-फ्रक्टोज़}}{C_6H_{12}O_6}$$

ये दोनों मोनोसैकैराइड इकाइयाँ α–D–ग्लूकोस के $C_1$ तथा β–D–फ्रक्टोज़ के $C_2$ के मध्य ग्लाइकोसाइडी बंध द्वारा जुड़ी रहती हैं। चूँकि ग्लूकोस तथा फ्रक्टोज़ का अपचायक समूह ग्लाइकोसाइडी बंध निर्माण में प्रयुक्त होता है अतः सूक्रोस एक अनअपचायी शर्करा है।




α – D – ग्लूकोस β – D – फ्रक्टोज़

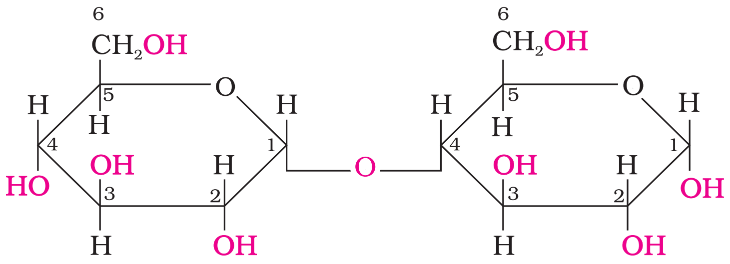
**सूक्रोस**

सूक्रोस दक्षिण ध्रुवण घूर्णक होती है। लेकिन जल अपघटन के उपरांत दक्षिण ध्रुवण घूर्णक ग्लूकोस तथा वामु घ्रुवण घूर्णक फ्रक्टोज़ देता है। चूंकि फ्रक्टोज़ के वामु ध्रुवण घूर्णन का मान (– 92.4°), ग्लूकोस के दक्षिण ध्रुवण घूर्णन (+ 52.5°), से अधिक होता है। अतः जलअपघटन पर सूक्रोस के घूर्णन के चिह्न में परिवर्तन दक्षिण (+) से वाम (–) में हो जाता है तथा उत्पाद को **अपवृत शर्करा** कहा जाता है।

II *माल्टोस–* एक अन्य डाइसैकैराइड माल्टोस α-D-ग्लूकोस की दो इकाइयों से निर्मित होता है जिसमें एक ग्लूकोस इकाई का $C_1$ दूसरी ग्लूकोस इकाई के $C_4$ के साथ जुड़ा रहता है विलयन में ग्लूकोस की दूसरी इकाई का $C_1$ मुक्त ऐल्डिहाइड समूह देता है। यह अपचायक गुण दर्शाता है अतः यह एक अपचायी शर्करा है।



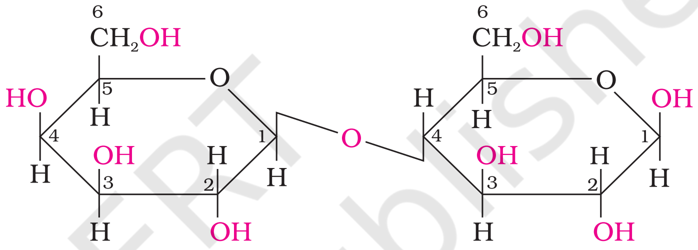
© NCERT not to be republished



(I) α – D – ग्लूकोस     (II) α – D – ग्लूकोस

**माल्टोस**

III *लैक्टोस*– लैक्टोस दुग्ध में उपस्थित होने के कारण सामान्यत: दुग्ध शर्करा भी कहलाती है। यह β-[D]-गैलैक्टोस तथा β-[D]-ग्लूकोस से निर्मित होती है। गैलैक्टोस के $C_1$ तथा ग्लूकोस के $C_4$ के मध्य बंध होता है। मुक्त एल्डिहाइड ग्लूकोस इकाई के C-1 पर उत्पन्न हो सकता है। अत: यह भी एक अपचायी शर्करा है।



β – D – गैलैक्टोस     β – D – ग्लूकोस

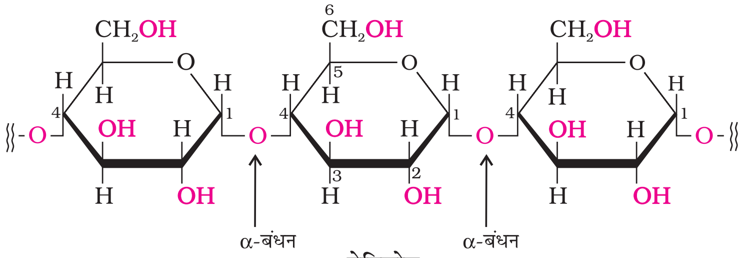
**लैक्टोस**

## 14.1.4 पॉलिसैकैराइड

पॉलिसैकैराइड में असंख्य मोनोसैकैराइड इकाइयाँ ग्लाइकोसाइडी बंध द्वारा संयुक्त रहती हैं। यह प्रकृति में सर्वाधिक पाए जाने वाले कार्बोहाइड्रेट हैं। यह मुख्यत: भोजन संग्रहण तथा संरचना निर्माण का कार्य करते हैं।

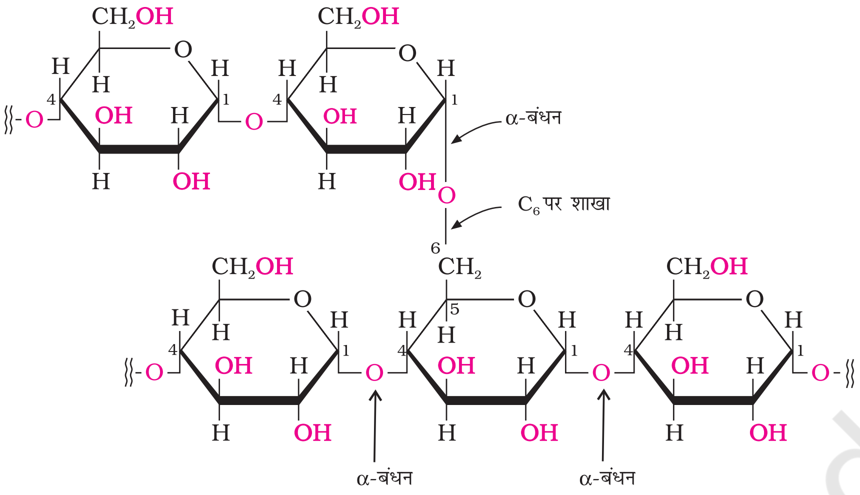
I. *स्टार्च*– स्टार्च पौधों में मुख्य संग्रहित पॉलिसैकैराइड है। यह मनुष्यों के लिए आहार का मुख्य स्रोत है। दाल, जड़, कंद तथा कुछ सब्ज़ियों में स्टार्च प्रचुर मात्रा में मिलता है। यह α–ग्लूकोस का बहुलक है तथा दो घटकों **ऐमिलोस** तथा **ऐमिलोपेक्टिन** से मिलकर बनता है। ऐमिलोस जल में घुलनशील अवयव है तथा यह स्टार्च का 15–20% भाग निर्मित करता है। रासायनिक रूप से ऐमिलोस 200–1000 α–D-(+)-ग्लूकोस इकाइयों की अशाखित श्रृंखला होती है जो आपस में $C_1$– $C_4$ ग्लाइकोसाइडी बंध द्वारा जुड़ी रहती हैं।

ऐमिलोपेक्टिन जल में अविलेय होती है तथा यह स्टार्च का 80–85% भाग बनाती हैं। यह α-D-ग्लूकोस इकाइयों की शाखित श्रृंखला होती है, जिसमें $C_1$–$C_4$ ग्लाइकोसाइडी बंध होते हैं। जबकि शाखन $C_1$– $C_6$ ग्लाइकोसाइडी बंध द्वारा होता है।



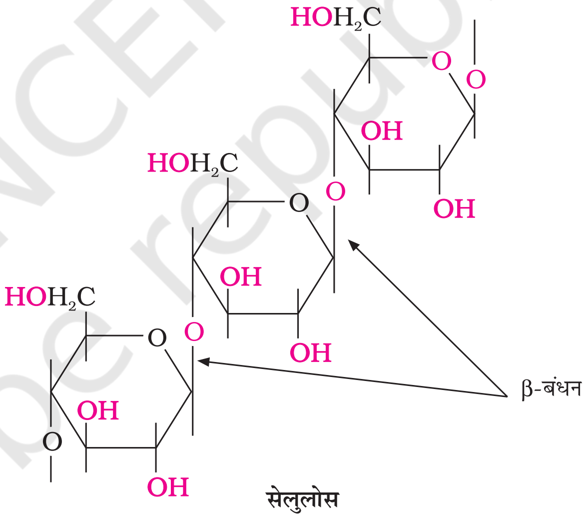

**ऐमिलोस**

© NCERT not to be republished




ऐमिलोपेक्टिन

II. *सेलुलोस–* सेलुलोस विशिष्ट रूप से केवल पौधों में मिलता है तथा यह वनस्पति जगत में प्रचुरता में उपलब्ध कार्बनिक पदार्थ है। यह पौधों की कोशिकाओं की कोशिका भित्ति का प्रधान अवयव है। सेलुलोस, β-D-ग्लूकोस से बनी ऋजु शृंखला युक्त पॉलिसैकैराइड है जिसमें एक ग्लूकोस इकाई के $C_1$ तथा दूसरी ग्लूकोस इकाई के $C_4$ के मध्य ग्लाइकोसाइडी बंध बनता है।




सेलुलोस

III. *ग्लाइकोजन–* प्राणी शरीर में कार्बोहाइड्रेट, ग्लाइकोजन के रूप में संग्रहित रहता है। चूँकि इसकी संरचना ऐमिलोपेक्टिन के समान होती है, अतः इसे *प्राणी स्टार्च* भी कहा जाता है एवं यह ऐमिलोपेक्टिन से अधिक शाखित होता है। यह यकृत, मांसपेशियों तथा मस्तिष्क में उपस्थित रहता है। जब शरीर को ग्लूकोस की आवश्यकता होती है, एन्जाइम, ग्लाइकोजन को ग्लूकोस में तोड़ देते हैं। ग्लाइकोजन यीस्ट तथा कवक में भी मिलता है।

### 14.1.5 कार्बोहाइड्रेटों का महत्व

कार्बोहाइड्रेट पौधों तथा प्राणियों में जीवन के लिए आवश्यक होते हैं। ये हमारे भोजन का प्रमुख भाग होते हैं। चिकित्सा की आयुर्वेद प्रणाली में ऊर्जा में तात्कालिक स्रोत के रूप में वैद्यों द्वारा शहद का उपयोग किया जाता रहा है। कार्बोहाइड्रेट अणु वनस्पतियों में स्टार्च के रूप में एवं



© NCERT not to be republished

जंतुओं में **ग्लाइकोजन** के रूप में संचित होते हैं। जीवाणुओं एवं पौधों की कोशिका भित्ति सेलुलोस की बनी होती है। लकड़ी के रूप में प्राप्त सेलुलोस से हम फ़र्नीचर आदि बनाते हैं तथा सूती रेशों के रूप में प्राप्त सेलुलोस से हमारे वस्त्र बनते हैं। अनेक प्रमुख उद्योगों जैसे वस्त्र, कागज़, प्रलाक्ष (लैकर), निसवन (मद्यनिर्माण) उद्योग इत्यादि के लिए इनसे कच्चा माल उपलब्ध होता है।

न्युक्लीक अम्ल में दो ऐल्डोपेन्टोस यथा D-राइबोस तथा 2-डीऑक्सीराइबोस उपस्थित होती हैं। जैव-तंत्र में कार्बोहाइड्रेट अनेक प्रोटीनों तथा लिपिडों के साथ संयुक्तावस्था में मिलते हैं।

### पाठ्यनिहित प्रश्न

**14.1** ग्लूकोस तथा सूक्रोस जल में विलेय हैं जबकि साइक्लोहैक्सेन अथवा बेन्ज़ीन (सामान्य छः सदस्यीय वलय युक्त यौगिक) जल में अविलेय होते हैं। समझाइए।

**14.2** लैक्टोस के जलअपघटन से किन उत्पादों के बनने की अपेक्षा करते हैं?

**14.3** D-ग्लूकोस के पेन्टाऐसीटेट में आप ऐल्डिहाइड समूह की अनुपस्थिति को कैसे समझाएंगे?

## 14.2 प्रोटीन

प्रोटीन जीव जगत में सर्वाधिक पाए जाने वाले जैव अणु हैं। प्रोटीन के प्रमुख स्रोत दूध, पनीर, दालें, मूँगफली, मछली तथा मांस आदि हैं। यह शरीर के प्रत्येक भाग में उपस्थित होते हैं तथा जीवन का मूलभूत संरचनात्मक एवं क्रियात्मक आधार बनाते हैं। यह शरीर की वृद्धि, एवं अनुरक्षण के लिए भी आवश्यक होते हैं। प्रोटीन शब्द की व्युत्पत्ति ग्रीक शब्द **'प्रोटियोस'** से हुई है जिसका अर्थ प्राथमिक अथवा अतिमहत्वपूर्ण होता है। सभी प्रोटीन α–ऐमीनो अम्लों के बहुलक होते हैं।

### 14.2.1 ऐमीनो अम्ल

R – CH – COOH
     |
    $NH_2$

α-ऐमीनो अम्ल

(R = पार्श्व शृंखला)

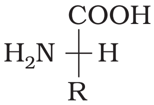
ऐमीनो अम्ल में ऐमीनो ($–NH_2$) तथा कार्बोक्सिल (–COOH) प्रकार्यात्मक समूह उपस्थित होते हैं। कार्बोक्सिल समूह के संदर्भ में ऐमीनो समूह की आपेक्षिक स्थितियों के आधार पर ऐमीनो अम्लों को α, β, γ, δ आदि में वर्गीकृत किया जा सकता है। प्रोटीन के जलअपघटन से केवल α– ऐमीनो अम्ल ही प्राप्त होते हैं। इनमें अन्य प्रकार्यात्मक समूह भी उपस्थित हो सकते हैं।

सभी ऐमीनो अम्लों के रूढ़ नाम हैं जो इन यौगिकों के गुण अथवा इनके स्रोत को प्रदर्शित करते हैं। ग्लाइसीन को उसका नाम मीठे स्वाद के कारण दिया गया है। ग्रीक भाषा में *ग्लाइकोस* (*glykos*) का अर्थ मीठा होता है तथा टाइरोसीन सर्वप्रथम पनीर से प्राप्त किया गया था (ग्रीक भाषा में *टाइरोस* (tyros) का अर्थ पनीर है)। प्रत्येक ऐमीनो अम्ल को साधारणतः एक तीन अक्षर प्रतीक द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। कभी-कभी एक अक्षर प्रतीक का उपयोग भी किया जाता है। सामान्यतः उपलब्ध-ऐमीनो अम्लों की संरचनाएं एवं उनके 3-अक्षर व 1-अक्षर प्रतीक सारणी 14.2 में दिए गए हैं।

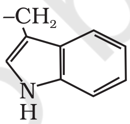
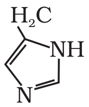
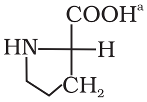
### 14.2.2 ऐमीनो अम्लों का वर्गीकरण

ऐमीनो अम्लों को उनके अणुओं में उपस्थित ऐमीनो तथा कार्बोक्सिल समूहों की आपेक्षिक संख्या के आधार पर अम्लीय, क्षारकीय अथवा उदासीन वर्गों में वर्गीकृत किया गया है। ऐमीनो तथा कार्बोक्सिल समूहों की समान संख्या ऐमीनो अम्ल की प्रकृति को उदासीन बनाती है। कार्बोक्सिल समूहों की अपेक्षा ऐमीनो समूहों को संख्या अधिक होने पर यह क्षारकीय तथा कार्बोक्सिल समूहों की संख्या ऐमीनो समूहों की संख्या से अधिक होने पर यह अम्लीय होते हैं जो ऐमीनो अम्ल शरीर में संश्लेषित हो सकते हैं उन्हें **अनावश्यक ऐमीनो अम्ल** कहते हैं जबकि वे ऐमीनो अम्ल जो शरीर में संश्लेषित नहीं हो सकते तथा जिनको भोजन में लेना आवश्यक है, **आवश्यक ऐमीनो** अम्ल कहलाते हैं (सारणी 14.2 में तारक द्वारा चिह्नित)।

© NCERT not to be republished

## सारणी 14.2— प्राकृतिक ऐमीनो अम्ल 

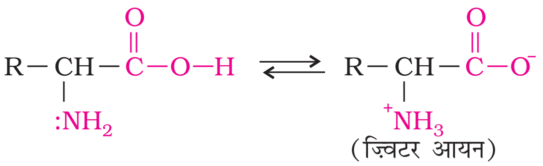


| ऐमीनो अम्ल का नाम | पार्श्व शृंखला **R** का विशिष्ट लक्षण | 3-अक्षर प्रतीक | एक अक्षर कोड |
|---|---|---|---|
| 1. ग्लाइसीन | H | Gly | G |
| 2. ऐलानिन | $-CH_3$ | Ala | A |
| 3. वैलीन* | $(H_3C)_2CH$- | Val | V |
| 4. ल्यूसीन* | $(H_3C)_2CH$-$CH_2$- | Leu | L |
| 5. आइसोल्यूसीन* | $H_3C$-$CH_2$-CH- (CH पर $CH_3$) | Ile | I |
| 6. आर्जिनीन* | HN=C-NH-$(CH_2)_3$- (C पर $NH_2$) | Arg | R |
| 7. लाइसीन* | $H_2N$-$(CH_2)_4$- | Lys | K |
| 8. ग्लूटैमिक अम्ल | HOOC-$CH_2$-$CH_2$- | Glu | E |
| 9. ऐस्पार्टिक अम्ल | HOOC-$CH_2$- | Asp | D |
| 10. ग्लूटेमीन | $H_2N$-C(=O)-$CH_2$-$CH_2$- | Gln | Q |
| 11. ऐस्पेराजीन | $H_2N$-C(=O)-$CH_2$- | Asn | N |
| 12. थ्रिऑनीन* | $H_3C$-CHOH- | Thr | T |
| 13. सेरीन | HO-$CH_2$- | Ser | S |
| 14. सिस्टीन | HS-$CH_2$- | Cys | C |
| 15. मेथाइओनिन* | $H_3C$-S-$CH_2$-$CH_2$- | Met | M |
| 16. फ़ेनिल-ऐलानिन* | $C_6H_5$-$CH_2$- | Phe | F |
| 17. टाइरोसीन | (*p*)HO-$C_6H_4$-$CH_2$- | Tyr | Y |
| 18. ट्रिप्टोफेन* |   | Trp | W |
| 19. हिस्टिडीन* |   | His | H |
| 20. प्रोलीन |   | Pro | P |

* आवश्यक एमीनो अम्ल, a = संपूर्ण संरचना

© NCERT not to be republished

ऐमीनो अम्ल सामान्यत: रंगहीन क्रिसलीय ठोस होते हैं। ये जल-विलेय तथा उच्च गलनांकी ठोस होते हैं जो सामान्य ऐमीनो तथा कार्बोक्सिलिक अम्लों की भाँति व्यवहार नहीं करते, अपितु लवणों की भाँति गुण दर्शाते हैं। इसका कारण एक ही अणु में अम्लीय (कार्बोक्सिल समूह) तथा क्षारकीय (ऐमीनो समूह) समूहों की उपस्थिति है। जलीय विलयन में कार्बोक्सिल समूह एक प्रोटॉन मुक्त कर सकता है जबकि ऐमीनो समूह एक प्रोटॉन ग्रहण कर सकता है जिसके फलस्वरूप एक द्विध्रुवीय आयन बनता है जिसे ज़्विटर आयन अथवा उभयाविष्ट आयन कहते हैं। यह उदासीन होता है परंतु इसमें धनावेश तथा ऋणावेश दोनों ही उपस्थित हैं।

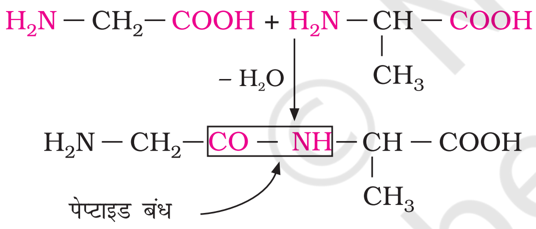



उभयाविष्ट आयनिक रूप में ऐमीनो अम्ल उभयधर्मी प्रकृति दर्शाते हैं। तथा वे अम्लों एवं क्षारकों दोनों के साथ अभिक्रिया करते हैं।

ग्लाइसीन के अतिरिक्त अन्य सभी प्रकृति में उपलब्ध ऐमीनो अम्ल ध्रुवण घूर्णक होते हैं क्योंकि इनमें α–कार्बन परमाणु असममित होता है। ये 'D' तथा 'L' दोनों रूपों में पाए जाते हैं। अधिकांश प्राकृतिक ऐमीनो अम्लों का विन्यास 'L' होता है। L-ऐमीनो अम्लों को $-NH_2$ समूह को बाईं ओर लिखकर प्रदर्शित किया जाता है।

### 14.2.3 प्रोटीनों की संरचना

आप पहले पढ़ चुके हैं कि प्रोटीन α–ऐमीनो अम्लों के बहुलक होते हैं जो आपस में **पेप्टाइड आबंध** अथवा **पेप्टाइड बंध** द्वारा जुड़े रहते हैं। रासायनिक रूप से पेप्टाइड आबंध, – COOH समूह तथा $-NH_2$ समूह के मध्य बना एक आबंध होता है। दो एक जैसे अथवा भिन्न ऐमीनो अम्लों के अणुओं के मध्य अभिक्रिया एक अणु के ऐमीनो समूह तथा दूसरे अणु के कार्बोक्सिल समूह के मध्य संयोग से होती है। जिसके फलस्वरूप एक जल का अणु मुक्त होता है तथा पेप्टाइड आबंध –CO–NH– बनता है। चूँकि उत्पाद दो ऐमीनो अम्लों के द्वारा बनता है अत: इसे **डाइपेप्टाइड** कहते हैं। उदाहरणार्थ, जब ग्लाइसीन का कार्बोक्सिल समूह, ऐलानीन के ऐमीनो समूह के साथ संयोग करता है तो हमें एक डाइपेप्टाइड, ग्लाइसिलऐलेनीन प्राप्त होता है।



ग्लाइसिलएलनीन (Gly-Ala)

यदि तीसरा ऐमीनो अम्ल, डाइपेप्टाइड से संयोग करता है तो उत्पाद **ट्राइपेप्टाइड** कहलाता है। एक ट्राइपेप्टाइड में तीन ऐमीनो अम्ल होते हैं जो दो पेप्टाइड बंधों द्वारा संयुक्त रहते हैं। इसी प्रकार से जब चार, पाँच, अथवा छ: एमीनो अम्ल आपस में जुड़ते हैं तो परिणामी उत्पादों को **टेट्रापेप्टाइड, पेन्टापेप्टाइड** अथवा **हैक्सापेप्टाइड** कहते हैं। जब ऐमीनो अम्लों की संख्या दस से अधिक होती है तो उत्पाद **पॉलिपेप्टाइड** कहलाते हैं। एक पॉलिपेप्टाइड जिसमें 100 से अधिक ऐमीनो अम्ल अवशेष होते हैं तथा जिनका आण्विक द्रव्यमान 10,000 u से अधिक होता है, **प्रोटीन** कहलाता है। यद्यपि, प्रोटीन तथा पॉलिपेप्टाइड में यह विभेद अधिक सुस्पष्ट नहीं है। कम ऐमीनों अम्ल वाले पॉलिपेप्टाइडों को भी प्रोटीन कहने की संभावना होती है यदि उनमें प्रोटीन जैसा सुस्पष्ट संरूपण हो जैसा कि इन्सुलिन में होता है जिसमें 51 ऐमीनो अम्ल होते हैं।

आण्विक आकृति के आधार पर प्रोटीनों को दो वर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है—

#### (अ) रेशेदार प्रोटीन

जब पॉलिपेप्टाइड शृंखलाएं समानांतर होती हैं तथा हाइड्रोजन एवं डाइसल्फाइड आबंधों द्वारा संयुक्त रहती हैं तो रेशासम (रेशे जैसी) संरचना बनती है। इस प्रकार के प्रोटीन

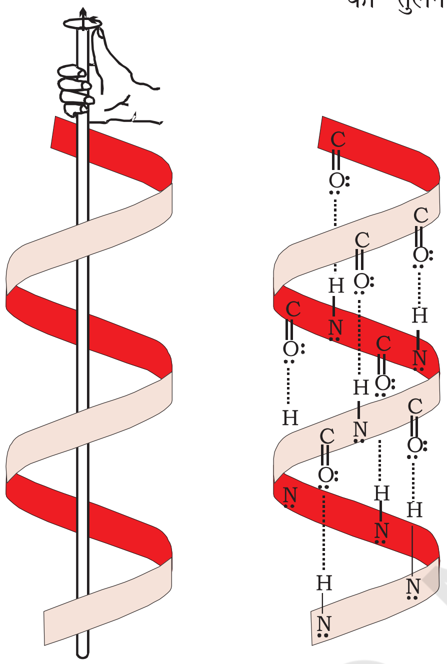
not to be republished © NCERT

सामान्यतः जल में अविलेय होते हैं। कुछ सामान्य उदाहरण किरेटिन (बाल, ऊन तथा रेशम में उपस्थित) तथा मायोसिन (मांसपेशियों में उपस्थित) आदि हैं।

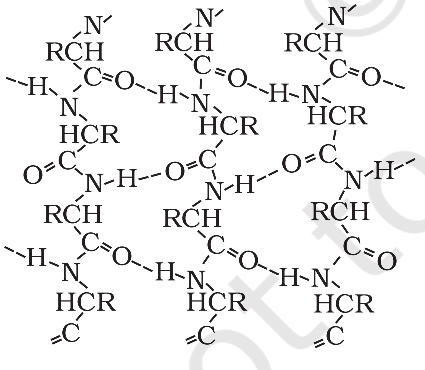
**(ब) गोलिकाकार प्रोटीन**

जब पॉलिपेप्टाइड की शृंखलाएं कुंडली बनाकर गोलाकृति प्राप्त कर लेती हैं तो ऐसी संरचनाएं प्राप्त होती हैं ये सामान्यतः जल में विलेय होती है। इन्सुलिन तथा ऐल्बूमिन इनके सामान्य उदाहरण हैं।

प्रोटीनों की संरचना एवं आकृति का अध्ययन चार भिन्न स्तरों पर किया जा सकता है। प्राथमिक, द्वितीयक, तृतीयक एवं चतुष्क संरचनाएं तथा प्रत्येक स्तर पूर्व की तुलना में जटिल होती हैं।



चित्र 14.1— प्रोटीन की α–कुण्डलिनि संरचना



*चित्र 14.2— प्रोटीन की β–प्लीटेड शीट संरचना*

**(i) प्रोटीन की प्राथमिक संरचना–** प्रोटीनों में एक अथवा अनेक पॉलिपेप्टाइड शृंखलाएं उपस्थित हो सकती हैं। किसी प्रोटीन के प्रत्येक पॉलिपेप्टाइड में ऐमीनो अम्ल एक विशिष्ट क्रम में संयुक्त होते हैं। ऐमीनो अम्लों का यह विशिष्ट क्रम प्रोटीनों की प्राथमिक संरचना बनाता है। प्राथमिक संरचना में किसी भी प्रकार का परिवर्तन अर्थात् ऐमीनो अम्लों के क्रम में परिवर्तन से भिन्न प्रोटीन उत्पन्न होते हैं।

**(ii) प्रोटीनों की द्वितीयक संरचना–** किसी प्रोटीन की द्वितीयक संरचना का संबंध उस आकृति से है जिसमें पॉलिपेप्टाइड शृंखला विद्यमान होती है। यह दो भिन्न प्रकार की संरचनाओं में विद्यमान होती हैं– α–हेलिक्स तथा β–प्लीटेड शीट संरचना। ये संरचनाएं पेप्टाइड आबंध के $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-$ तथा –NH– समूह के मध्य हाइड्रोजन बंध के कारण पॉलिपेप्टाइड की मुख्य शृंखला के नियमित कुंडलन में उत्पन्न होती हैं। α–हेलिक्स संरचना एक ऐसी संरचना है जिसमें पॉलिपेप्टाइड शृंखला में सभी संभव हाइड्रोजन आबंध बन सकते हैं। इसमें पॉलिपेप्टाइड शृंखला दक्षिणावर्ती पेंच के समान मुड़ी रहती है फलस्वरूप प्रत्येक ऐमीनो अम्ल अवशिष्ट का –NH समूह, कुंडली के अगले मोड़ पर स्थित $>C=O$ समूह के साथ हाइड्रोजन आबंध बनाता है जैसा कि चित्र 14.1 में दर्शाया गया है।

β–संरचना में सभी पॉलिपेप्टाइड शृंखलाएं लगभग अधिकतम विस्तार तक खिंची रहकर एक दूसरे के पार्श्व में स्थित होती हैं तथा आपस में अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंध द्वारा जुड़ी रहती हैं। यह संरचना वस्त्रों में प्लीट के समान होती है अतः इसको β–प्लीटेड शीट कहते हैं।

**(iii) प्रोटीन की तृतीयक संरचना–** प्रोटीन की तृतीयक संरचना पॉलिपेप्टाइड शृंखलाओं के समग्र वलन, अर्थात् द्वितीयक संरचना के और अधिक वलन (लिपटना) को प्रदर्शित करती है। इससे दो प्रमुख आण्विक आकृतियाँ बनती हैं– रेशेदार तथा गोलिकाकार। प्रमुख बल जो प्रोटीन की 2° तथा 3° संरचनाओं को स्थायित्व प्रदान करते हैं वे हैं– हाइड्रोजन आबंध, डाइसल्फाइड बंध, वान्डर वाल तथा स्थिर विद्युत आकर्षण बल।

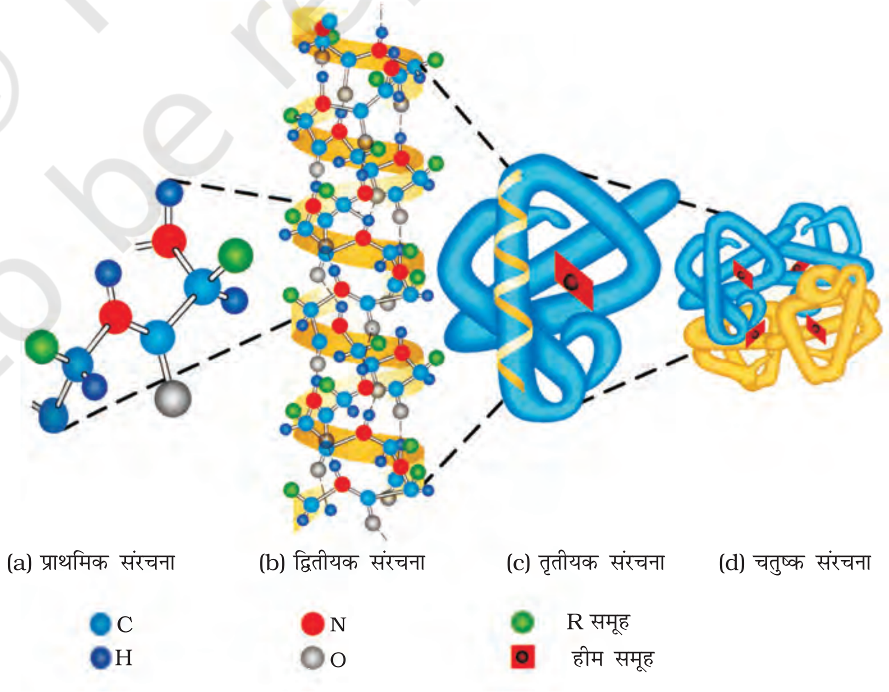
© NCERT not to be republished

**(iv) प्रोटीन की चतुष्क संरचना–** कुछ प्रोटीन दो या दो से अधिक पॉलिपेटाइड शृंखलाओं से बने होते हैं जिन्हें उप-इकाई कहते हैं। इन उप-इकाइयों की परस्पर दिक्-स्थान व्यवस्था को चतुष्क संरचना कहते हैं। इन चारो संरचनाओं का चित्रात्मक निरूपण चित्र 14.3 में दिया गया है जिसमें प्रत्येक रंगीन गेंद, एक ऐमीनो अम्ल को निरूपित करती है।

### 14.2.4 प्रोटीन का विकृतीकरण

जैविक निकाय में पाई जाने वाली विशेष त्रिविमा संरचना तथा जैविक सक्रियता वाले प्रोटीन, प्राकृत प्रोटीन कहलाता है। जब प्राकृत प्रोटीन में भौतिक परिवर्तन करते हैं, जैसे– ताप में परिवर्तन अथवा रासायनिक परिवर्तन करते हैं जैसे, pH में परिवर्तन आदि किया जाता है तो हाइड्रोजन आबंधों में अस्तव्यस्तता उत्पन्न हो जाती है। जिसके कारण गोलिका (ग्लोब्यूल) खुल जाती है तथा हैलिक्स अकुंडलित हो जाती है तथा प्रोटीन अपनी जैविक सक्रियता को खो देता है। इसे प्रोटीन का विकृतीकरण कहते हैं। विकृतीकरण के दौरान द्वितीयक तथा तृतीयक संरचनाएं नष्ट हो जाती हैं परंतु प्राथमिक संरचना अप्रभावित रहती है। उबालने पर अंडे की सफ़ेदी का स्कंदन विकृतीकरण का एक सामान्य उदाहरण है। एक अन्य उदाहरण दही का जमना है। जो दूध में उपस्थित बैक्टीरिया द्वारा लेक्टिक अम्ल उत्पन्न होने के कारण होता है।

*चित्र 14.3– प्रोटीन की संरचनाओं का चित्रात्मक निरूपण (चतुष्क संरचना में दो प्रकार की दो उप इकाइयाँ)*




*चित्र 14.4–* हीमोग्लोबिन की प्राथमिक, द्वितीयक, तृतीयक एवं चतुष्क संरचनाएं

© NCERT not to be republished

**पाठ्यनिहित प्रश्न**

**14.4** ऐमीनो अम्लों के गलनांक एवं जल में विलेयता सामान्यतः संगत हैलो अम्लों की तुलना में अधिक होती है। समझाइए।

**14.5** अंडे को उबालने पर उसमें उपस्थित जल कहाँ चला जाता है?

## 14.3 एन्जाइम

जीवधारियों में होने वाली विभिन्न रासायनिक अभिक्रियाओं में समन्वयन के कारण ही जीवन संभव है। इसका एक उदाहरणार्थ है भोजन का पाचन, उपयुक्त अणुओं का अवशोषण तथा अंततः ऊर्जा का उत्पादन। इस प्रक्रम में अभिक्रियाएं एक अनुक्रम होती हैं तथा ये सभी अभिक्रियाएं शरीर में मध्यम परिस्थितियों में सम्पन्न होती हैं। यह कुछ जैव उत्प्रेरकों की सहायता से होता है जिन्हें **एन्जाइम** कहते हैं। लगभग सभी एन्जाइम गोलिकाकार प्रोटीन होते हैं। एन्जाइम किसी विशेष अभिक्रिया अथवा विशेष क्रियाधार के लिए विशिष्ट होते हैं। इनका नामकरण सामान्यतया उस यौगिक अथवा यौगिकों के वर्ग पर आधारित होता है जिस पर ये कार्य करते हैं। उदाहरणार्थ, उस एन्जाइम का नाम **माल्टेस** है जो **माल्टोस** के ग्लूकोस में जलअपघटन को उत्प्रेरित करता है।

$$\underset{\text{(माल्टोस)}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow{\text{माल्टेस}} \underset{\text{(ग्लूकोस)}}{2\,C_6H_{12}O_6}$$

कभी–कभी एन्जाइम का नाम उस अभिक्रिया के आधार पर दिया जाता है जिसमें इनका उपयोग होता है। उदाहरणार्थ, जो एन्जाइम एक क्रियाधार का ऑक्सीकरण उत्प्रेरित करते हैं तथा साथ ही दूसरे क्रियाधार का अपचयन उन्हें **आक्सिडोरिडक्टेस** नाम दिया जाता है। एन्जाइम के नाम के अंत में **ऐस** (-ase) आता है।

### 14.3.1 एन्जाइम क्रिया की क्रियाविधि

किसी अभिक्रिया की प्रगति के लिए एन्जाइम की बहुत कम मात्रा की आवश्यकता होती है। रासायनिक उत्प्रेरक की क्रिया के समान कहा जाता है कि एन्जाइम, संक्रियण ऊर्जा के परिमाण को कम कर देते हैं। उदाहरणार्थ, सूक्रोस के अम्लीय जलअपघटन के लिए संक्रियण ऊर्जा 6.22 $kJ\ mol^{-1}$ है जबकि सूक्रेस एन्जाइम द्वारा जल अपघटित होता है तो सक्रियण ऊर्जा केवल 2.15 $kJ\ mol^{-1}$ होती है। एन्जाइम क्रिया की क्रियाविधि एकक–5 में वर्णित की गई है।

## 14.4 विटामिन

ऐसा देखा गया है कि हमारे भोजन में कुछ कार्बनिक यौगिकों की आवश्यकता सूक्ष्म मात्रा में होती है परंतु उनकी कमी के कारण विशेष रोग हो जाते हैं। इन यौगिकों को **विटामिन** कहते हैं। अधिकांश विटामिनों का संश्लेषण हमारे शरीर द्वारा नहीं किया जा सकता लेकिन पौधे लगभग सभी विटामिनों का संश्लेषण कर सकते हैं, अतः इन्हें आवश्यक आहार कारक माना गया है। यद्यपि आहारनली के बैक्टीरिया हमारे लिए आवश्यक कुछ विटामिनों को उत्पन्न कर सकते हैं। सामान्यतः हमारे आहार में सभी विटामिन उपलब्ध रहते हैं। विभिन्न विटामिन भिन्न श्रेणियों से संबंधित होते हैं, अतः इन्हें संरचना के आधार पर परिभाषित करना कठिन है। इन्हें सामान्यतः इस प्रकार विचारित किया जाता है कि **ये विशिष्ट जैविक क्रियाओं के संपन्न होने के लिए हमारे आहार में आवश्यक वे कार्बनिक पदार्थ हैं जिनसे जीव की इष्टतम वृद्धि एवं स्वास्थ्य का सामान्य रखरखाव होता है।** विटामिनों को A, B, C, D, आदि अक्षरों के द्वारा निर्दिष्ट किया जाता है इनमें से कुछ को पुनः उपवर्गों उदाहरणार्थ $B_1$, $B_2$,





© NCERT not to be republished

$B_6$, $B_{12}$, आदि में नाम दिया गया है। विटामिन का आधिक्य भी हानिकारक होता है, अतः चिकित्सक के परामर्श के बिना विटामिन की गोली नहीं लेनी चाहिए।

विटामिन (vitamine) दो शब्दों– विटल (vital) + ऐमीन (amine) से जुड़कर बना है; क्योंकि प्रारंभ में पहचाने गए यौगिकों में ऐमीनो समूह था। लेकिन बाद के कार्यों से प्रदर्शित हुआ कि इनमें से अधिकांश में ऐमीनो समूह नहीं होता, अतः अंग्रेज़ी में लिखे शब्द का अंतिम अक्षर 'e' हटा दिया गया तथा वर्तमान में विटामिन (vitamin) शब्द का उपयोग किया जाता है।

## 14.4.1 विटामिनों का वर्गीकरण

जल तथा वसा में विलेयता के आधार पर विटामिनों को दो समूहों में वर्गीकृत किया गया है–

**(i) वसा विलेय विटामिन–** इस वर्ग में उन विटामिनों को रखा गया है जो वसा तथा तेल में विलेय होते हैं परंतु जल में अविलेय। ये विटामिन A, D, E तथा K हैं। ये यकृत तथा ऐडिपोस (वसा संग्रहित करने वाला) ऊतक में संग्रहित रहते हैं।

**(ii) जल में विलेय विटामिन–** B वर्ग के विटामिन तथा विटामिन C जल में विलेय होते हैं अतः इन्हें एक साथ इस वर्ग में रखा गया है। जल में विलेय विटामिनों की पूर्ति हमारे आहार में नियमित रूप से होनी चाहिए क्योंकि ये आसानी से मूत्र के साथ उत्सर्जित हो जाते हैं तथा इन्हें हमारे शरीर में (विटामिन $B_{12}$ के अतिरिक्त) संचित नहीं किया जा सकता है।

कुछ प्रमुख विटामिन, उनके स्रोत तथा उनकी कमी के कारण उत्पन्न होने वाले रोगों को सारणी 14.3 में दर्शाया गया है।

सारणी 14.3— कुछ प्रमुख विटामिन, उनके स्रोत तथा उनकी कमी से जनित रोग

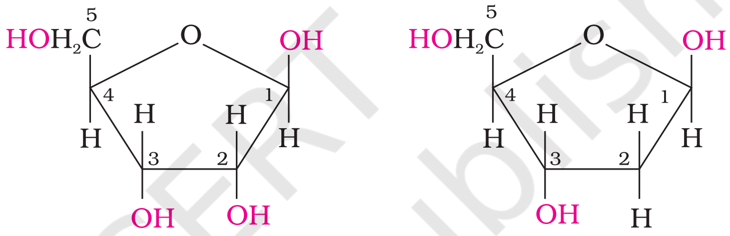
| क्रम संख्या | विटामिन का नाम | स्रोत | हीनता जनित रोग |
|---|---|---|---|
| 1. | विटामिन A | मछली के यकृत का तेल, गाजर, मक्खन तथा दूध | ज़िरॉफ्थैल्मिया (आँख के कॉर्निया का कठोरीकरण), रात्रि अंधता |
| 2. | विटामिन $B_1$ (थायेमीन) | खमीर, दूध, हरी सब्ज़ियाँ, दालें | बेरी-बेरी, (भूख का कम लगना, वृद्धि में मंदता) |
| 3. | विटामिन $B_2$ (राइबोफ्लेविन) | दूध, अंडे की सफ़ेदी, यकृत, गुर्दा | ओष्ठ विदरण यानी कीलोसिस (मुँह व होठों के किनारों पर दरारें पड़ना) पाचन क्रिया में अव्यवस्था तथा त्वचा में जलन की अनुभूति होना।) |
| 4. | विटामिन $B_6$ (पिरिडॉक्सिन) | खमीर, दूध, अंड-पीत, दालें चना | मरोड़ पड़ना (convulsions) |
| 5. | विटामिन $B_{12}$ | मांस, मछली, अंडा, दही | प्रणाशी रक्ताल्पता (Pernicious anaemia) RBC में हीमोग्लोबिन की कमी |
| 6. | विटामिन C (ऐस्कॉर्बिक अम्ल) | निंबुवंशीय (सिट्रस) फल, आँवला तथा हरे पत्ते वाली सब्ज़ियाँ | स्कर्वी (मसूड़ों से रक्त बहना) |
| 7. | विटामिन D | सूर्य के प्रकाश में उद्भासन (exposure) मछली, अंडे का पीतक | रिकेट्स (बच्चों में अस्थि विकृतता) तथा ऑस्टियोमेलेशिया या अस्थिमृदुता (वयस्कों में जोड़ों में दर्द तथा अस्थिमृदुता) |
| 8. | विटामिन E | सब्ज़ियों के तेल उदाहरणार्थ गेहूँ अंकुर तेल, सूर्यमुखी का तेल आदि | RBC की भुरभुरेपन में वृद्धि तथा मांसपेशियों की कमज़ोरी |
| 9. | विटामिन K | हरे पत्ते वाली सब्ज़ियाँ | रक्त के थक्का जमने के समय में वृद्धि |

## 14.5 न्यूक्लीक अम्ल

प्रत्येक प्रजाति की हर एक पीढ़ी कई प्रकार से अपने पूर्वजों के सदृश्य होती है। ये विशिष्ट गुण एक पीढ़ी से दूसरी तक किस प्रकार संचरित होते हैं? यह पाया गया है कि जीवित कोशिका का नाभिक इन जन्मजात गुणों, के लिए उत्तरदायी हैं, जिसे **आनुवांशिकता** भी कहते हैं। कोशिका के नाभिक में उपस्थित वे कण जो आनुवांशिकता के लिए उत्तरदायी होते हैं, **क्रोमोसोम** कहलाते हैं। ये प्रोटीन तथा अन्य प्रकार के जैव अणु से मिलकर बने होते हैं, जिन्हें न्यूक्लीक अम्ल कहते हैं। न्यूक्लीक अम्ल मुख्यत: दो प्रकार के होते हैं **डिऑक्सीराइबोस न्यूक्लीक** अम्ल (DNA) तथा **राइबोसन्यूक्लीक** अम्ल (RNA)। चूँकि न्यूक्लीक अम्ल न्यूक्लिओटाइडों की लंबी शृंखला वाले बहुलक होते हैं अत: इन्हें पॉलिन्यूक्लिओटाइड भी कहते हैं।

### 14.5.1 न्यूक्लीक अम्लों का रासायनिक संघटन

DNA (अथवा RNA) के पूर्ण जलअपघटन से एक पेन्टोस शर्करा, फ़ास्फ़ोरिक अम्ल तथा नाइट्रोजन युक्त विषमचक्रीय यौगिक (जिन्हें क्षारक कहते हैं) प्राप्त होते हैं। DNA अणु में शर्करा अर्धांश इकाई β-D-2-डिऑक्सीराइबोस होती है जबकि RNA में यह β-D-राइबोस होती है।




β–D–राइबोस β–D–2–डिऑक्सीराइबोस

#### जेम्स डेवे वाटसन

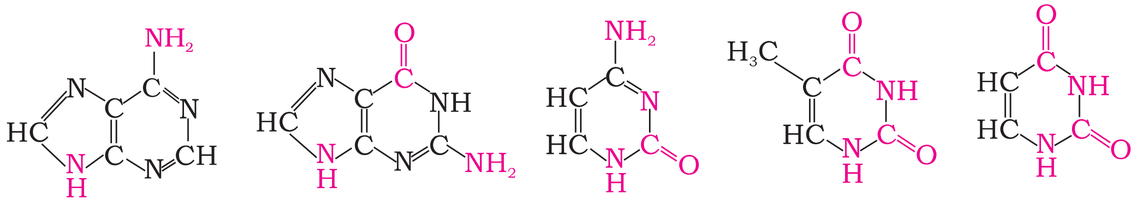
डॉ. वाटसन का जन्म शिकागो के इलिनॉयस में वर्ष 1928 में हुआ था। इन्होंने 1950 में प्राणिविज्ञान में इंडियाना विश्वविद्यालय से पीएच.डी. की उपाधि प्राप्त की। उनकी सर्वाधिक ख्याति DNA की संरचना निर्धारित करने के कारण हुई जिसके लिए उन्हें 1962 में शरीर क्रिया विज्ञान तथा औषध क्षेत्र में फ्रांसिस क्रिक तथा मॉरिस विल्किस के साथ संयुक्त रूप से नोबेल पुरस्कार से सम्मानित किया गया। उन्होंने प्रस्तावित किया कि DNA अणु द्विकुंडलित आकृति ग्रहण करता है जो वास्तव में एक परिष्कृत एवं सरल संरचना है। इसकी तुलना थोड़ी सी मरोड़ी गई सीढ़ी से की जा सकती है जिसकी पार्श्व छड़ें (रेलिंग) एकांतर क्रम में बंधित फॉस्फेट तथा डीऑक्सीराइबोस शर्करा की इकाइयों द्वारा निर्मित होती हैं जबकि उनके बीच के डंडे प्यूरीन/ पिरिमिडीन क्षारक युगलों द्वारा बनते हैं। इस शोध कार्य ने वास्तव में **अणुजैविकी** के विकास की नींव रखी। न्यूक्लिओटाइड क्षारकों के पूरक युगलों से यह स्पष्ट हो जाता है कि किस प्रकार जनक DNA की समरूप प्रतिलिपियाँ दो संतति कोशिकाओं में पहुँचती हैं। इस शोध ने जीवविज्ञान के क्षेत्र में क्रांति ला दी जिसके फलस्वरूप आधुनिक पुनर्योगज DNA तकनीक का विकास हो सका।



2022-23

© NCERT not to be republished

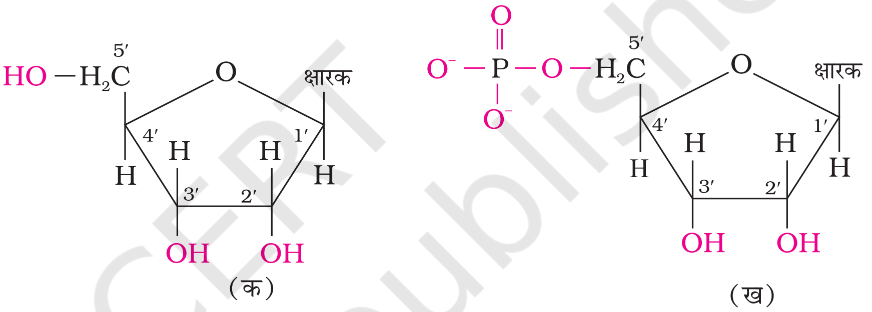
DNA में चार क्षारक यथा ऐडेनीन (A), ग्वानीन (G), साइटोसीन (C) तथा थायमीन (T) होते हैं। RNA में भी चार क्षारक होते हैं प्रथम तीन क्षारक DNA के समान हैं परंतु चतुर्थ क्षारक यूरेसिल (U) होता है।



ऐडेनीन (A) ग्वानीन (G) साइटोसीन (C) थायमीन (T) यूरेसिल (U)

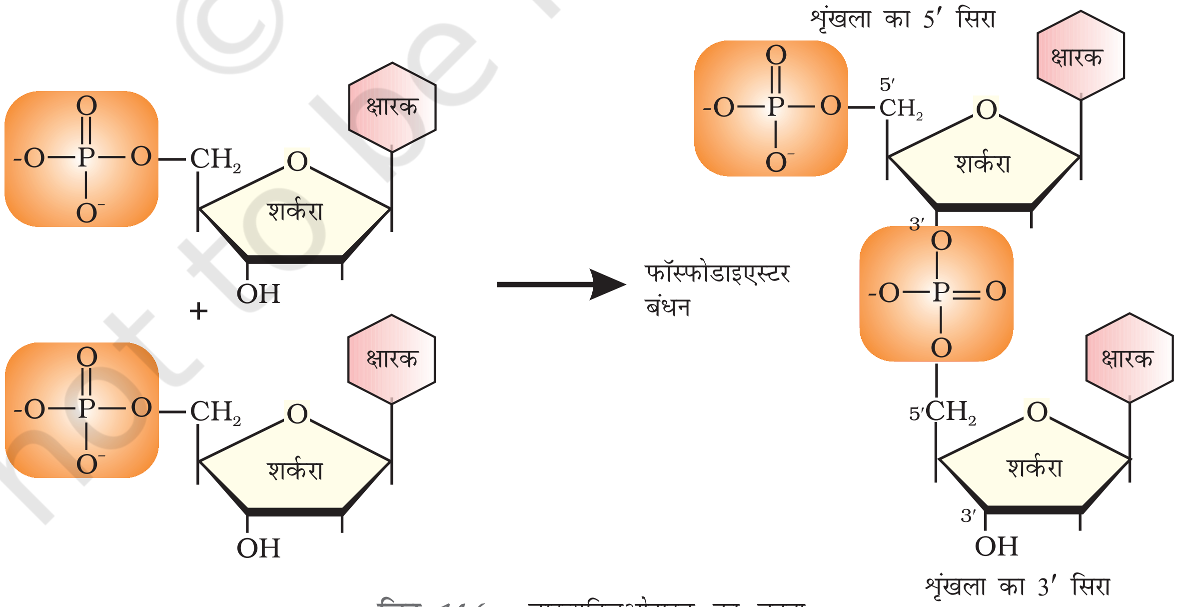
### 14.5.2 न्यूक्लीक अम्ल की संरचना

किसी क्षारक के शर्करा की 1′ स्थिति पर जुड़ने से निर्मित इकाई को **न्यूक्लिओसाइड** कहते हैं। क्षारक से विभेद करने के लिए शर्करा के कार्बनों को 1′, 2′, 3′ आदि से अंकित किया जाता है (चित्र 14.5 क)। जब न्यूक्लिओसाइड शर्करा अर्धांश में 5′-स्थिति से बंधता है तो हमें न्यूक्लिओटाइड प्राप्त होता है।




*चित्र 14.5— (क) एक न्यूक्लिओसाइड तथा (ख) एक न्यूक्लिओटाइड की संरचना*

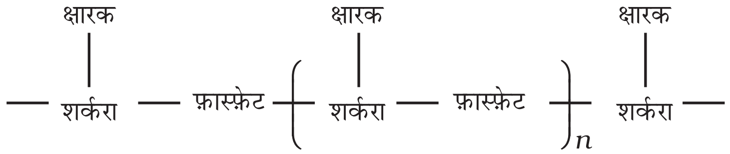
न्यूक्लिओटाइड आपस में फ़ॉस्फ़ोडाइएस्टर बंधन द्वारा संयुक्त होते हैं जो पेन्टोस शर्करा के 5′ तथा 3′ कार्बनों के मध्य स्थित होते हैं। एक प्रारूपिक डाइन्यूक्लिओटाइड का बनना चित्र 14.6 में दर्शाया गया है–




*चित्र 14.6– डाइन्यूक्लिओटाइड का बनना*

© NCERT not to be republished

न्यूक्लिक अम्ल की एक शृंखला का सरलतम विवरण नीचे दर्शाया गया है–



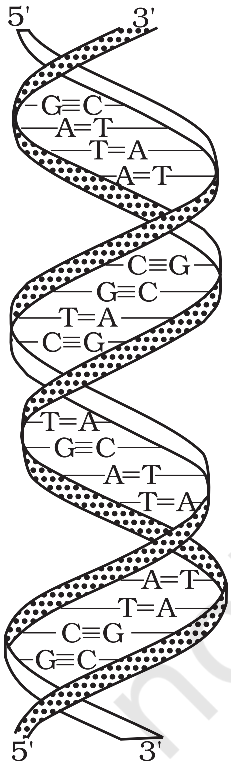

न्यूक्लीक अम्ल की एक शृंखला के अनुक्रम से संबंधित सूचना को इसकी प्राथमिक संरचना कहते हैं। न्यूक्लीक अम्लों की द्वितीयक संरचना भी होती है। जेम्स वाटसन तथा फ्रांसिस क्रिक ने DNA की द्विकुंडलनी संरचना दी (चित्र 14.7)। न्यूक्लीक अम्ल की दो शृंखलाएं आपस में कुंडलित रहती हैं तथा क्षारक युगलों के मध्य हाइड्रोजन आबंध द्वारा आपस में जुड़ी रहती हैं। दोनों रज्जुक एक-दूसरे की पूरक होती हैं क्योंकि क्षारकों के विशिष्ट युगलों के मध्य हाइड्रोजन आबंध बनते हैं। ऐडेनीन, थायेमीन के साथ हाइड्रोजन आबंध बनाता है जबकि साइटोसीन, ग्वानीन के साथ हाइड्रोजन आबंध बनाता है।

RNA की द्वितीयक संरचना में कुंडली केवल एक रज्जुक की बनी होती है जो कभी-कभी RNA में उपस्थित एक रज्जुक के स्वयं को मोड़ने से बनती है। RNA अणु तीन प्रकार के होते हैं तथा ये भिन्न क्रियाएं संपादित करते हैं। इनके नाम **संदेशवाहक RNA (m-RNA) राइबोसोमल RNA (r-RNA)** तथा **अंतरण RNA (t-RNA)** है।

### 14.5.3 न्यूक्लीक अम्ल के जैविक कार्य

डी.एन.ए. आनुवांशिकता का रासायनिक आधार है तथा इसे आनुवांशिक सूचनाओं के संग्राहक की तरह जाना जाता है। डी.एन.ए. लाखों वर्षों से किसी जीव की विभिन्न प्रजातियों की पहचान बनाए रखने के लिए विशिष्ट रूप से जिम्मेदार है। कोशिका विभाजन के समय एक DNA अणु स्वप्रतिकरण (Self Replication) में सक्षम होता है तथा पुत्री कोशिका में समान DNA रज्जुक का अंतरण होता है।

न्यूक्लिक अम्ल का दूसरा महत्वपूर्ण कार्य, कोशिका में प्रोटीन का संश्लेषण है। वास्तव में कोशिका में प्रोटीन का संश्लेषण विभिन्न RNA अणुओं द्वारा होता है। परंतु किसी विशेष प्रोटीन के संश्लेषण का संदेश DNA में उपस्थित होता है।




*चित्र 14.7– डी.एन.ए. की द्विकुंडलनी संरचना*

#### हरगोबिंद खुराना

डॉ. हरगोबिंद खुराना का जन्म 1922 में हुआ था। उन्होंने पंजाब विश्वविद्यालय, लाहौर से एम.एससी की डिग्री प्राप्त की। उन्होंने प्रोफ़ेसर व्लादिमिर प्रेलॉग के साथ कार्य किया जिन्होंने खुराना के विचारों तथा दर्शन को विज्ञान कर्म तथा प्रयत्न की ओर आमुख किया। 1949 में भारत में कुछ समय ठहरने के पश्चात खुराना वापस इंग्लैंड चले गए तथा वहाँ उन्होंने प्रोफ़ेसर जी.डब्ल्यू. केनर तथा ए.आर. टॉड के साथ कार्य किया। कैंब्रिज, इंग्लैंड में कार्य करते समय उनकी रुचि प्रोटीनों तथा न्यूक्लीक अम्लों में हुई। 1968 में डॉ. खुराना को आनुवांशिक कोड ज्ञात करने के लिए मार्शल निरेनवर्ग तथा रॉबर्ट हॉली के साथ संयुक्त रूप से औषध तथा भौतिक चिकित्सा क्षेत्र में नोबेल पुरस्कार प्राप्त हुआ।

© NCERT not to be republished

### डीएनए अंगुलि छापन (DNA Fingerprinting)

यह ज्ञात है कि प्रत्येक जीव के अद्वितीय अंगुलि छाप होते हैं। ये अंगुलि के शीर्ष पर होते हैं तथा इन्हें लंबे समय तक व्यक्ति की पहचान निर्धारित करने के लिए काम में लाया जाता रहा, लेकिन इन्हें शल्य चिकित्सा के द्वारा परिवर्तित किया जा सकता है। किसी व्यक्ति में DNA के क्षारकों का अनुक्रम अद्वितीय होता है तथा इसको ज्ञात करना DNA अंगुली छाप कहलाता है। यह प्रत्येक कोशिका के लिए समान होता है तथा इसे किसी भी इलाज द्वारा परिवर्तित नहीं किया जा सकता। DNA अंगुली छाप का उपयोग आजकल–

(i) विधि संबंधी प्रयोगशाला में अपराधी की पहचान करने में होता है।

(ii) किसी व्यक्ति की पैतृकता को निर्धारित करने में होता है।

(iii) किसी दुर्घटना में मृतक के शरीर की पहचान करने के लिए बच्चों अथवा जनक के DNA की तुलना करके किया जाता है, तथा

(iv) जैव विकास के पुनर्लेखन में किसी प्रजाति समूह की पहचान में होता है।

## 14.6 हार्मोन

हॉर्मोन वह अणु होते हैं जो कोशिकाओं के मध्य संदेशवाहक का कार्य करते हैं। यह शरीर में अंत:–स्रावी ग्रंथियों में बनते हैं और सीधे ही रक्त धारा में प्रवाहित कर दिए जाते हैं, जो इन्हें कार्य स्थल तक पहुँचा देती है।

रासायनिक प्रकृति के अनुसार इनमें से कुछ स्टेरॉयड होते हैं, उदाहरणार्थ, एस्ट्रोजन और ऐन्ड्रोजन; इन्सुलिन और एन्डोर्फिन जैसे कुछ हॉर्मोन पॉलिपेप्टाइड होते हैं तथा कुछ अन्य ऐमीनो अम्लों के व्युत्पन्न होते हैं, उदाहरणार्थ एपिनेफरिन एवं नॉरएपिनेफरिन।

शरीर में हॉर्मोनों के अनेक कार्य हैं। यह शरीर में जैविक क्रियाकलाप में संतुलन बनाए रखने में सहायक होते हैं। रक्त में ग्लूकोस की मात्रा को सीमित रखने में इन्सुलिन की भूमिका इसका उदाहरण है। रक्त में ग्लूकोस की मात्रा तेजी से बढ़ने पर इन्सुलिन निकलने लगती है। दूसरी ओर हार्मोन ग्लूकागॉन की प्रवृत्ति रक्त में ग्लूकोस की मात्रा बढ़ाने की होती है। एक साथ ये दोनों हॉर्मोन रक्त में ग्लूकोस की मात्रा नियंत्रित करते हैं। एपिनेफरिन और नॉरएपिनेफरिन बाह्य उद्दीपक की ओर प्रतिक्रिया में मध्यस्थता करते हैं। वृद्धि–हॉर्मोन और जनन–हॉर्मोन वृद्धि तथा विकास में भूमिका निभाते हैं। थायराइड ग्रंथी में बनने वाली थायरॉक्सिन, ऐमीनो अम्ल टायरोसिन का आयोडीन युक्त व्युत्पन्न होती है। थायरॉक्सिन की मात्रा असामान्य रूप से कम होने पर अवअवटुता (हाइपोथायराइडिज्म) हो जाती है जो अकर्मण्यता और मोटापे से अभिलक्षणित होती है। थायरॉक्सिन की बढ़ी हुई मात्रा से अतिअवटुता (हाइपरथयरॉयडिज़्म) हो जाती है। आहार में आयोडीन की कमी अवअवटुता और थायराइड ग्रन्थि के बढ़ने का कारण बन सकती है। अधिकतर इस स्थिति को खाने वाले नमक में सोडियम आयोडाइड मिलाकर (आयोडाइज़्ड सॉल्ट) नियंत्रित किया जाता है।

स्टेरॉयड हॉर्मोन ऐड्रीनल कॉर्टेक्स और गोनैड ग्रन्थियों (पुरुषों में वृषण और स्त्रियों में डिम्बग्रन्थि) में बनते हैं। ऐड्रीनल कॉर्टेक्स से निकलने वाले हॉर्मोन शरीरिक कार्यकलापों में बहुत महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं। उदाहरणार्थ ग्लूकोकॉर्टिकायड कार्बोहाइड्रेट उपापचय को नियंत्रित करते हैं, जलन उत्पन्न करने वाली अभिक्रियाओं को घटाते हैं एवं तनाव के प्रति प्रतिक्रिया में भी सम्मिलित होते हैं। मिनरैलोकॉर्टिकॉयड गुर्दों से उत्सर्जित होने वाले जल और लवण के स्तर को नियंत्रित करते हैं। यदि ऐड्रिनल कॉर्टेक्स ठीक से कार्य न करें तो इसके परिणामस्वरूप ऐडीसन्सडिज़ीज हो सकती है जिसके अभिलक्षण हैं हाइपोग्लाइसीमिया, दुर्बलता और तनाव के प्रति संवेदनशीलता की संभावना बढ़ना। यदि ग्लूकोकॉर्टिकॉयड और मिनरैलोकॉर्टिकायड से इलाज न हो तो यह रोग घातक हो सकता है। गोनैडों से निकलने वाले





© NCERT not to be republished

हॉर्मोन गौण यौन लक्षणों के लिए उत्तरदायी होते हैं। टेस्टोस्टीरॉन पुरुषों के लक्षण जैसे–आवाज़ में भारीपन, चेहरे पर बाल और सामान्य शारीरिक बनावट के लिए उत्तरदायी होता है। एस्ट्राडाइऑल महिलाओं का प्रमुख हॉर्मोन है। यह महिलाओं में गौण यौन लक्षणों के लिए उत्तरदायी होता है और रजोधर्म के नियंत्रण में भागीदार होता है। प्रोजेस्टीरॉन, निषेचित अंडे की स्थापना के लिए गर्भाशय को उपयुक्त बनाता है।

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**14.6** हमारे शरीर में विटामिन C संचित क्यों नहीं होता?

**14.7** यदि DNA के थायेमीन युक्त न्यूक्लिओटाइड का जलअपघटन किया जाए तो कौन–कौन से उत्पाद बनेंगे?

**14.8** जब RNA का जलअपघटन किया जाता है तो प्राप्त क्षारकों की मात्राओं के मध्य कोई संबंध नहीं होता। यह तथ्य RNA की संरचना के विषय में क्या संकेत देता है?

## सारांश

**कार्बोहाइड्रेट**, ध्रुवण घूर्णक पॉलिहाइड्रॉक्सी ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन, अथवा वे अणु होते हैं, जिनके जल अपघटन पर इस प्रकार की इकाइयाँ प्राप्त होती हैं। इन्हें मुख्य रूप से तीन समूहों में वर्गीकृत किया गया है– **मोनोसैकैराइड**, **डाइसैकैराइड**, **पॉलिसैकैराइड**। ग्लूकोस जो कि स्तनधारियों के लिए ऊर्जा का प्रमुख स्रोत है, स्टार्च के पाचन से प्राप्त होता है। मोनोसैकेराइड, ग्लाकोसिडिक बंध द्वारा जुड़कर डाइसैकेराइड तथा पॉलिसैकेराइड बनाते हैं।

**प्रोटीन** लगभग बीस विभिन्न $\alpha$–**ऐमीनो अम्लों** के **बहुलक** हैं जो पेप्टाइड आबंधों द्वारा जुड़े रहते हैं। दस ऐमीनो अम्लों को आवश्यक ऐमीनो अम्ल कहते हैं क्योंकि ये हमारे शरीर में निर्मित नहीं होते। अत: ये आहार द्वारा उप्लब्ध होने चाहिए। प्रोटीन जीवधारी में विभिन्न संरचनात्मक एवं गतिज क्रियाओं को संपादित करते हैं। उन प्रोटीनों को जिनमें केवल $\alpha$–ऐनीमो अम्ल होते हैं, सामान्य प्रोटीन कहा जाता है। pH अथवा ताप में परिवर्तन करने पर प्रोटीनों की **द्वितीयक** एवं **तृतीयक संरचनाएं** विकृत हो जाती हैं तथा वह अपने कार्य संपादित नहीं कर पातीं। इसे प्रोटीन का विकृतीकरण कहते हैं। एन्जाइम **जैव उत्प्रेरक** होते हैं जो जैव तंत्र में अभिक्रियाओं की गति में वृद्धि करते हैं। ये अपने कार्यों में अति विशिष्ट एवं अति वरणात्मक होते हैं रासायनिक रूप से सभी **एन्जाइम प्रोटीन** हैं।

**विटामिन** आहार में आवश्यक सहायक भोज्य कारक हैं। इन्हें वसा विलेय (A, D, E तथा K) तथा जल विलेय (B-समूह तथा C) में वर्गीकृत किया गया है। विटामिनों की कमी से अनेक रोग हो जाते हैं।

न्यूक्लीक अम्ल, न्यूक्लिओटाइडों के बहुलक हैं जो एक क्षारक, एक पेन्टोस शर्करा तथा एक फ़ास्फ़ेट अर्धांश से मिलकर बनता है। न्यूक्लीक अम्ल जनक से संतति में गुणों के स्थानांतरण के लिए जिम्मेदार होते हैं। न्यूक्लिक अम्ल दो प्रकार के होते हैं– **DNA** तथा **RNA**। इनमें से DNA में पाँच कार्बन परमाणु वाला शर्करा अणु होता है जिसे **2-डीऑक्सीराइबोस** कहते हैं, जबकि RNA में राइबोस शर्करा होती है। DNA तथा RNA दोनों में ऐडेनीन, ग्वानीन तथा साइटोसीन क्षारक होते हैं। चतुर्थ क्षारक DNA में थायमीन तथा RNA में यूरेसिल होता है। DNA की संरचना द्विरज्जुक द्विकुंडलनी है जबकि RNA की संरचना एक रज्जुक कुंडलनी होती है। DNA आनुवांशिकता का रासायनिक आधार होता है। तथा इनमें किसी कोशिका में प्रोटीन संश्लेषण का कोडित संदेश होता है RNA तीन प्रकार के होते हैं। — mRNA, r-RNA तथा t-RNA, जो कि वास्तव में कोशिका में प्रोटीन का संश्लेषण करते हैं।



2022-23

# अभ्यास

14.1 मोनोसैकैराइड क्या होते हैं?

14.2 अपचायी शर्करा क्या होती है?

14.3 पौधों में कार्बोहाइड्रेटों के दो मुख्य कार्यों को लिखिए।

14.4 निम्नलिखित को मोनोसैकैराइड तथा डाइसैकैराइड में वर्गीकृत कीजिए–
राइबोस, 2-डीऑक्सीराइबोस, माल्टोस, गैलैक्टोस, फ्रक्टोज़ तथा लैक्टोस

14.5 ग्लाइकोसाइडी बंध से आप क्या समझते हैं?

14.6 ग्लाइकोजन क्या होता है तथा ये स्टार्च से किस प्रकार भिन्न है?

14.7 (अ) सूक्रोस तथा (ब) लैक्टोस के जलअपघटन से कौन से उत्पाद प्राप्त होते हैं?

14.8 स्टार्च तथा सेलुलोस में मुख्य संरचनात्मक अंतर क्या है?

14.9 क्या होता है जब D-ग्लूकोस की अभिक्रिया निम्नलिखित अभिकर्मकों से करते हैं?
(i) HI (ii) ब्रोमीन जल (iii) $HNO_3$

14.10 ग्लूकोस की उन अभिक्रियाओं का वर्णन कीजिए जो इसकी विवृत शृंखला संरचना के द्वारा नहीं समझाई जा सकतीं।

14.11 आवश्यक तथा अनावश्यक ऐमीनो अम्ल क्या होते हैं? प्रत्येक प्रकार के दो उदाहरण दीजिए।

14.12 प्रोटीन के संदर्भ में निम्नलिखित को परिभाषित कीजिए–
(i) पेप्टाइड बंध (ii) प्राथमिक संरचना (iii) विकृतीकरण

14.13 प्रोटीन की द्वितीयक संरचना के सामान्य प्रकार क्या हैं?

14.14 प्रोटीन की α–हैलिक्स संरचना के स्थायीकरण में कौन से आबंध सहायक होते हैं?

14.15 रेशेदार तथा गोलिकाकार (globular) प्रोटीन को विभेदित कीजिए।

14.16 ऐमीनो अम्लों की उभयधर्मी प्रकृति को आप कैसे समझाएंगे?

14.17 एन्जाइम क्या होते हैं?

14.18 प्रोटीन की संरचना पर विकृतीकरण का क्या प्रभाव होता है?

14.19 विटामिनों को किस प्रकार वर्गीकृत किया गया है? रक्त के थक्के जमने के लिए जिम्मेदार विटामिन का नाम दीजिए।

14.20 विटामिन A व C हमारे लिए आवश्यक क्यों हैं? उनके महत्वपूर्ण स्रोत दीजिए।

14.21 न्यूक्लीक अम्ल क्या होते हैं? इनके दो महत्वपूर्ण कार्य लिखिए।

14.22 न्यूक्लिओसाइड तथा न्यूक्लीओटाइड में क्या अंतर होता है?

14.23 DNA के दो रज्जुक समान नहीं होते, अपितु एक दूसरे के पूरक होते हैं। समझाइए।

14.24 DNA तथा RNA में महत्वपूर्ण संरचनात्मक एवं क्रियात्मक अंतर लिखिए।

14.25 कोशिका में पाए जाने वाले विभिन्न प्रकार के RNA कौन से हैं?

© NCERT not to be republished

12088CH15

# एकक 15

# बहुलक

## उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप–

- पारिभाषिक शब्दों–एकलक, बहुलक और बहुलकन को समझा सकेंगे तथा उनके महत्त्व को समझेंगे;
- बहुलकों की विभिन्न श्रेणियों के बीच विभेद कर सकेंगे तथा विभिन्न प्रकार के बहुलकन प्रक्रमों में अंतर समझेंगे;
- एकल तथा द्विक्रियात्मक एकलक अणुओं से बहुलक के बनने का महत्व समझेंगे;
- कुछ संश्लिष्ट बहुलकों के विरचन और गुणों का वर्णन कर सकेंगे।
- दैनिक जीवन में बहुलकों के महत्व को समझ सकेंगे।

*पॉलिपेप्टाइड बनाने में प्रकृति द्वारा सहबहुलकन का उपयोग होता है, जिसमें विभिन्न प्रकार के 20 तक ऐमीनो अम्ल पाए जाते हैं। रसायनज्ञ अब भी इसमें काफ़ी पीछे हैं।*

बहुलकों की खोज और उनके विभिन्न अनुप्रयोगों के बिना क्या आप सोच सकते हैं कि दैनिक जीवन आसान और रंगीन हो पाता? बहुलकों का उपयोग प्लास्टिक की बाल्टियों, कपों, तश्तरियों, बच्चों के खिलौनों, पैकेज में प्रयुक्त होने वाले थैलों, संश्लेषित (सिंथेटिक) वस्त्र सामग्रियों, स्वचालित वाहनों के टायरों, गियरों और सीलों, विद्युतरोधी पदार्थों और मशीन के कलपुर्जों के औद्योगिक निर्माण ने दैनिक जीवन और साथ ही औद्योगिक जगत में संपूर्ण क्रांति ला दी है। वस्तुतः बहुलक चार मुख्य उद्योगों; जैसे—प्लास्टिक, प्रत्यास्थ बहुलकों, रेशों और प्रलेपों (पेंट्स) व वार्निशों के लिए मुख्य आधार हैं।

'बहुलक' (पॉलिमर) शब्द की उत्पत्ति दो ग्रीक शब्दों '*पॉली*' अर्थात् अनेक और '*मर*' अर्थात् इकाई अथवा भाग से हुई है। बहुलकों के बहुत बृहत् अणु की तरह परिभाषित किया जा सकता है जिनका द्रव्यमान अतिउच्च ($10^3$–$10^7$u) होता है। इन्हें **बृहदणु** भी कहा जाता है, जो कि पुनरावृत्त संरचनात्मक इकाइयों के बृहत पैमाने पर जुड़ने से बनते हैं। पुनरावृत्त संरचनात्मक इकाइयाँ कुछ सरल और क्रियाशील अणुओं से प्राप्त होती हैं जो एकलक कहलाती हैं। यह इकाइयाँ एक-दूसरे के साथ सहसंयोजक बंधों द्वारा जुड़ी होती हैं। बहुलकों के संबंधित एकलकों से विरचन के प्रक्रम को **बहुलकन** कहते हैं।

## 15.1 बहुलकों का वर्गीकरण

विशिष्ट महत्त्वों के आधार पर बहुलकों को कई प्रकार से वर्गीकृत कर सकते हैं। बहुलकों का एक सामान्य वर्गीकरण स्रोत पर आधारित है जिससे वह प्राप्त होते हैं।

### 15.1.1 स्रोत पर आधारित वर्गीकरण

इस प्रकार के वर्गीकरण में तीन उपसंवर्ग हैं।

**1. प्राकृतिक बहुलक**

यह बहुलक पादपों तथा जंतुओं में पाए जाते हैं। उदाहरण के लिए प्रोटीन, सेलुलोस, स्टार्च, कुछ रेज़िन और रबर।

© NCERT not to be republished

**2. अर्ध-संश्लेषित बहुलक**

सेलुलोस व्युत्पन्न जैसे सेलुलोस ऐसीटेट (रेयॉन) और सेलुलोस नाइट्रेट आदि इस उपसंवर्ग के साधारण उदाहरण हैं।

**3. संश्लेषित बहुलक**

विभिन्न प्रकार के संश्लेषित बहुलक जैसे प्लास्टिक (पॉलिथीन), संश्लेषित रेशे (नाइलॉन 6,6) और संश्लेषित रबर (ब्यूना-S) मानवनिर्मित बहुलकों के उदाहरण हैं, जो विस्तृत रूप से दैनिक जीवन एवं उद्योगों में प्रयुक्त होते हैं।

बहुलकों को उनकी संरचना, आण्विक बलों अथवा बहुलकन की विधि के आधार पर भी वर्गीकृत किया जा सकता है।

**पाठ्यनिहित प्रश्न**

**15.1** बहुलक क्या होते हैं?

## 15.2 बहुलकन के प्रकार

दो प्रमुख प्रकार की बहुलकन अभिक्रियाएं हैं यानी कि योगज अथवा श्रृंखला वृद्धि बहुलकन और संघनन अथवा पदशः वृद्धि बहुलकन।

### 15.2.1 योगात्मक बहुलकन अथवा श्रृंखला वृद्धि बहुलकन

इस प्रकार के बहुलकन में बहुलक एक ही प्रकार के एकलक अथवा भिन्न एकलकों के अणुओं के परस्पर योग से मिलकर बनते हैं। प्रयुक्त होने वाले एकलक असंतृप्त यौगिक होते हैं, जैसे– ऐल्कीन, ऐल्केडाइईन और उनके व्युत्पन्न। बहुलकन की इस विधि में श्रृंखला की लंबाई बढ़ना अथवा श्रृंखला वृद्धि किसी मुक्त मूलक अथवा आयनिक स्पीशीज़ के बनने से होती है। तथापि, मुक्त मूलक नियंत्रित योगज अथवा श्रृंखला वृद्धि बहुलकन सबसे सामान्य विधि है।

#### *15.2.1.1 योगात्मक बहुलकन की क्रियाविधि*

**मुक्त मूलक क्रियाविधि**

विभिन्न प्रकार की ऐल्कीन अथवा डाईन और उनके व्युत्पन्नों का बहुलकन मुक्त मूलक जनक जैसे बेन्ज़ॉयल परॉक्साइड, ऐसीटिल परॉक्साइड, तृतीयक-ब्यूटिल परॉक्साइड आदि प्रारंभक (उत्प्रेरक) की उपस्थिति में होते हैं। उदाहरण के लिए, एथीन का पॉलिथीन में बहुलकन, तापन अथवा बेन्ज़ॉयल परॉक्साइड प्रारंभक की अल्प मात्रा के साथ मिश्रण को प्रकाश में खुला छोड़ने पर होता है। प्रक्रिया परॉक्साइड द्वारा बनने वाले फ़ेनिल मुक्त मूलक के एथीन द्विक्-आबंध पर योग से प्रारंभ होती है एवं इस प्रकार एक नया और अधिक बड़ा मुक्त मूलक जनित होता है। इस चरण को **श्रृंखला प्रारंभन पद** कहते हैं। जब यह मूलक एथीन के दूसरे अणु के साथ अभिक्रिया करता है तब दूसरा और अधिक बड़े आकार का मूलक बनता है। नए और अधिक बड़े मूलकों द्वारा इस अनुक्रम की पुनरावृत्ति अभिक्रिया को अग्र दिशा में ले जाती हैं और इस चरण को **श्रृंखला संचरण पद** कहते हैं। अंतिम रूप से किसी अवस्था पर इस प्रकार बनने वाला उत्पाद मूलक किसी अन्य मूलक के साथ अभिक्रिया द्वारा बहुलकित उत्पाद बनाता है। इस चरण को





© NCERT not to be republished

**शृंखला समापन पद** कहते हैं। पॉलिथीन के बहुलकन के चरणों के अनुक्रम को निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जा सकता है–

**शृंखला प्रारंभक पद**

$$\underset{\text{बेन्ज़ॉयल परॉक्साइड}}{C_6H_5-\overset{O}{\overset{||}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{||}{C}}-C_6H_5} \longrightarrow 2C_6H_5-\overset{O}{\overset{||}{C}}-\dot{O} \longrightarrow \underset{\text{फ़ेनिल मूलक}}{2\dot{C}_6H_5}$$

$$\dot{C}_6H_5 + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow C_6H_5-CH_2-\dot{C}H_2$$

**शृंखला संचरण पद**

$$C_6H_5-CH_2-\dot{C}H_2 + CH_2 = CH_2 \longrightarrow C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-\dot{C}H_2$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_5 \left( CH_2-CH_2 \right)_n CH_2-\dot{C}H_2$$

**शृंखला समापन पद**

दीर्घ शृंखला के समापन के लिए ये मुक्त मूलक विभिन्न प्रकार से संयोजित होकर पॉलिथीन बनाते हैं। शृंखला समापन की एक विधि नीचे दिखाई गई है–

$$\begin{matrix} C_6H_5 \left( CH_2-CH_2 \right)_n CH_2-\dot{C}H_2 \\ C_6H_5 \left( CH_2-\overset{+}{C}H_2 \right)_n CH_2-\dot{C}H_2 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5 \left( CH_2-CH_2 \right)_n CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \left( CH_2-CH_2 \right)_n C_6H_5$$

एक ही प्रकार की एकलक स्पीशीज़ के बहुलकन से बनने वाले योगज बहुलकों को **समबहुलक** कहा जाता है, पॉलिथीन, जिसका वर्णन ऊपर किया गया है, समबहुलक का एक उदाहरण है।

दो भिन्न प्रकार के एकलकों के योगात्मक बहुलकन से बनने वाले बहुलकों को **सहबहुलक** कहा जाता है। ब्यूना-S, जो ब्यूटा-1, 3-डाइन और स्टाइरीन के एक साथ बहुलकन से बनता है, समबहुलकन का एक उदाहरण है। यह योगात्मक बहुलकन से बनता है।

$$\underset{\text{ब्यूटा-1, 3-डाइन}}{n\,CH_2 = CH-CH = CH_2} + \underset{\text{स्टाइरीन}}{n\,C_6H_5CH{=}CH_2} \longrightarrow \underset{\substack{\text{ब्यूटाडाईन - स्टाइरीन सहबहुलक} \\ \text{(ब्यूना - S)}}}{\left( CH_2-CH{=}CH-CH_2-\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{C}H-CH_2 \right)_n}$$

### *15.2.1.2 कुछ महत्वपूर्ण योगज बहुलक*

**(क) पॉलिथीन**

पॉलिथीन में रैखिक अथवा कम शाखाओं की लंबी शृंखला वाले अणु होते हैं। पॉलिथीन को बार-बार गरम करके मृदुल और ठंडा करके कठोर बनाया जा सकता है। अतः यह ताप सुदृढ़ बहुलक होता है।

© NCERT not to be republished

पॉलिथीन दो प्रकार की होती हैं जैसा कि नीचे दिया गया है।

**(i)** **अल्प घनत्व पॉलिथीन** – इसे 1000 से 2000 तक उच्च वायुमंडलीय दाब और 350 से 570 K ताप पर डाइऑक्सीजन अथवा परॉक्साइड प्रारंभक (उत्प्रेरक) की लेशमात्र उपस्थिति में एथीन के बहुलकन द्वारा प्राप्त किया जाता है। मुक्त मूलक योगज और H-परमाणु अपाहरण से प्राप्त अल्प घनत्व पॉलिथीन (LDP) की संरचना अत्यधिक शाखित होती है। इन बहुलकों में रेखीय श्रृंखलाएँ शाखित होती हैं जैसा नीचे दिए गए चित्र में प्रदर्शित किया गया है।

अल्प घनत्व पॉलिथीन रसायनतः अक्रिय और कठोर परंतु लचीली और विद्युत की अल्प चालक होती है। अतः इसका उपयोग विद्युत वाहक तारों के विद्युतरोधन और निष्पीडन बोतलों, खिलौनों और लचीले पाइपों के निर्माण के लिए किया जाता है।

*इम्पेरिया के जी. नट्टा और जर्मनी के कार्ल त्सीग्लर ने 1963 में त्सीग्लर-नट्टा उत्प्रेरक विकसित करने के लिए नोबेल पुरस्कार प्राप्त किया*

**(ii)** **उच्च घनत्व पॉलिथीन** – यह एथीन के किसी हाइड्रोकार्बन विलायक में ट्राईएथिलएलुमिनियम और टाइटेनियम टेट्राक्लोराइड (त्सीग्लर-नट्टा उत्प्रेरक) जैसे उत्प्रेरकों की उपस्थिति में, 333 K से 343 K ताप और 6-7 वायुमंडलीय दाब पर बहुलकन करने से प्राप्त होती है। इस प्रकार निर्मित उच्च घनत्व पॉलिथीन (HDP) में रेखीय अणु होते हैं जैसा नीचे प्रदर्शित किया गया है। इसका घनत्व निविडसंकुलन के कारण उच्च होता है। उच्च धनत्व पॉलिथीन भी रासायनिक रूप से अक्रिय अधिक कठोर और दृढ़ होती है। यह बाल्टियों, कूड़ादानों, बोतलों, पाइपों आदि के निर्माण में प्रयुक्त होती है।

### (ख) पॉलिटेट्राफ्लुओरोएथीन (टेफलॉन)

*टेफलॉन आवरण का 300°C या अधिक ताप पर क्षरण हो जाता है।*

टेफलॉन, टेट्राफ्लुओरोएथीन को मुक्त मूलक अथवा परसल्फेट उत्प्रेरक के साथ उच्च दाब पर गर्म करके उत्पादित की जाती है। यह रासायनिक रूप से अक्रिय और संक्षारक अभिकर्मकों द्वारा आक्रमण के प्रति प्रतिरोधी है। इसको तेल सीलों और गैस्केटों को बनाने में और न चिपकने वाली (नॉन-स्टिक) सतह से लेपित बरतनों में उपयोग किया जाता है।

$$\underset{\text{टेट्राफ्लुओरोएथीन}}{n\,CF_2 = CF_2} \xrightarrow[\text{उच्च दाब}]{\text{उत्प्रेरक}} \underset{\text{टेफलॉन}}{\left[ CF_2 - CF_2 \right]_n}$$

### (ग) पॉलिऐक्रिलोनाइट्राइल

*एक्रिलिक रेशे धब्बों, रसायनों, कीटो एवं कवक के प्रति अच्छी प्रतिरोधक हैं।*

ऐक्रिलोनाइट्राइल के परॉक्साइड उत्प्रेरक की उपस्थिति में योगज बहुलकन से पॉलिऐक्रिलोनाइट्राइल बनता है।

$$\underset{\text{ऐक्रिलोनाइट्राइल}}{n\,CH_2 = CHCN} \xrightarrow[\text{परॉक्साइड उत्प्रेरक}]{\text{बहुलकन}} \underset{\text{पॉलिऐक्रिलोनाइट्राइल}}{\left[ CH_2 - \overset{\overset{\large CN}{|}}{CH} \right]_n}$$

© NCERT not to be republished

पॉलिऐक्रिलोनाइट्राइल का उपयोग ऊन के प्रतिस्थापी के रूप में औद्योगिक रेशे जैसे ऑरलॉन अथवा ऐक्रिलन बनाने में किया जाता है।

**उदाहरण 15.1** $-\!\!\!+ CH_2-CH(C_6H_5) +\!\!\!-_n$ एक समबहुलक है या सहबहुलक?

**हल** यह एक समबहुलक है और जिससे यह प्राप्त होता है वह एकलक स्टाइरीन, $C_6H_5CH=CH_2$ है।

### 15.2.2 संघनन बहुलकन अथवा पदशः वृद्धि बहुलकन

इस प्रकार के बहुलकन में सामान्यतः दो द्विक्रियात्मक एकलकों की पुनरावृत्त संघनन अभिक्रिया होती है। इन बहुसंघनन अभिक्रियाओं के परिणामस्वरूप सरल अणुओं– जैसे जल, ऐल्कोहॉल, हाइड्रोजन क्लोराइड आदि जैसे सरल अणुओं का ह्रास हो सकता है और उच्च आण्विक द्रव्यमान वाले संघनन बहुलक बनते हैं।

इन अभिक्रियाओं में प्रत्येक पद का उत्पाद भी एक द्विक्रियात्मक स्पीशीज़ होती है और संघनन का अनुक्रम चलता रहता है। चूँकि, प्रत्येक पद में एक भिन्न प्रकार्यात्मक समूह युक्त स्पीशीज़ निर्मित होती है और यह एक दूसरे पर निर्भर नहीं करते अतः इस प्रक्रिया को पदशः वृद्धि बहुलकन भी कहा जाता है।

एथिलीन ग्लाइकोल और टेरेफ्थैलिक अम्ल की अन्योन्यक्रिया से टेरिलीन अथवा डेक्रॉन का बनना इस प्रकार के बहुलकन का एक उदाहरण है।

एथिलीन ग्लाइकोल (एथेन-1, 2-डाइऑल) | टेरेफ्थैलिक अम्ल (बेन्जीन-1, 4-डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल) | टेरिलीन अथवा डेक्रॉन

#### *15.2.2.1 कुछ महत्वपूर्ण संघनन बहुलक*

**(क) पॉलिएमाइड**

ऐमाइड बंध युक्त बहुलक संश्लिष्ट रेशे के महत्वपूर्ण उदाहरण हैं, इन्हें नाइलॉन कहा जाता है। इनके विरचन की सामान्य विधि में डाइऐमीनों का डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों के साथ या ऐमीनो अम्लों और उनके लैक्टमों का संघनन बहुलकन होता है।

**नाइलॉन**

(i) **नाइलॉन 6,6** – इसका विरचन हैक्सामेथिलीनडाइऐमीन एवं ऐडिपिक अम्ल के उच्च दाब और उच्च ताप पर संघनन द्वारा किया जाता है। नाइलॉन 6,6 का उपयोग शीटों, ब्रशों के शूकों (bristles) और वस्त्र उद्योग में किया जाता है।

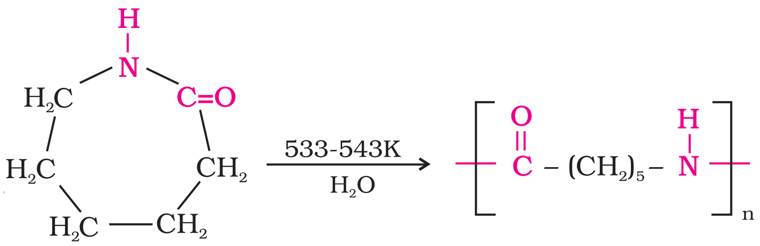
$$n\,HOOC(CH_2)_4COOH + n\,H_2N(CH_2)_6NH_2 \xrightarrow[\text{उच्च दाब}]{553K} \left[ \overset{H}{\overset{|}{N}}-(CH_2)_6-\overset{H}{\overset{|}{N}}-\overset{O}{\overset{||}{C}}(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{||}{C}} \right]_n + nH_2O$$

नाइलॉन 6,6

नाइलॉन 6,6 रेशे बनाने वाला ठोस है। रेशों का तनन सामर्थ्य उच्च होता है इन अभिलक्षणों का संबंध प्रबल अंतराआण्विक बलों जैसे हाइड्रोजन बंध से है। इन प्रबल बलों के कारण शृंखलाएं निविड संकुलित हो जाती हैं और इस प्रकार से क्रिस्टलीय प्रकृति प्रदान करती हैं।

© NCERT not to be republished

**(ii) नाइलॉन 6** – यह कैप्रोलैक्टम को जल के साथ उच्च ताप पर गरम करके प्राप्त किया जाता है। नाइलॉन 6 का उपयोग टायर की डोरियों, वस्त्रों और रस्सियों के निर्माण में किया जाता है।




कैप्रोलैक्टम नाइलॉन 6

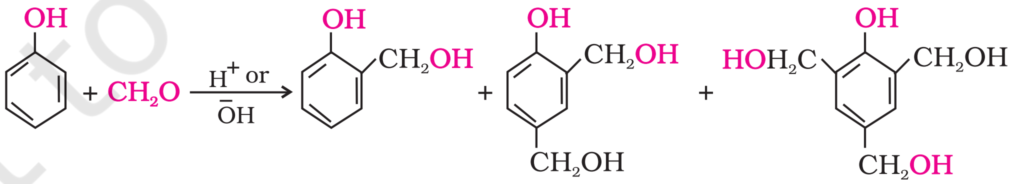
## (ख) पॉलिएस्टर

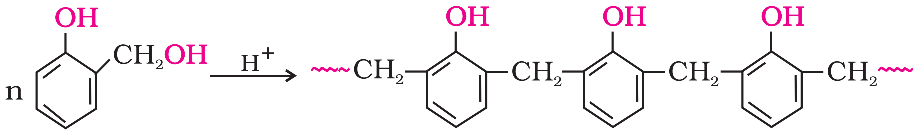
यह द्विकार्बोक्सिलिक अम्लों और डाइऑल के बहुसंघनन उत्पाद हैं। पॉलिएस्टर का सर्वज्ञात उदाहरण डेक्रॉन अथवा टेरिलीन हैं। यह एथिलीन ग्लाइकोल और टेरेफ्थैलिक अम्ल के मिश्रण को 420 K से 460 K ताप तक ज़िंक ऐसीटेट-एन्टिमनी ट्राइऑक्साइड उत्प्रेरक की उपस्थिति में गरम करने पर, पहले दी गई अभिक्रिया की तरह ही निर्मित होता है।

डेक्रॉन रेशा (टेरिलीन) क्रीजरोधी है और इसका उपयोग सूती तथा ऊनी रेशे के साथ सम्मिश्रण करने में तथा सुरक्षा शिरस्त्राणों (Helmets) आदि में काँच प्रबलन पदार्थो की तरह भी होता है।

## (ग) फ़ीनॉल-फॉर्मेल्डीहाइड बहुलक (बैकेलाइट और संबंधित बहुलक)

फ़ीनॉल फॉर्मेल्डीहाइड बहुलक सर्वाधिक पुराने संश्लिष्ट बहुलक हैं। यह फ़ीनॉल की अम्ल अथवा क्षार उत्प्रेरक की उपस्थिति में फॉर्मेल्डीहाइड के साथ संघनन अभिक्रिया द्वारा प्राप्त होते हैं। अभिक्रिया का आरंभ *o*- और/अथवा *p*-हाइड्रॉक्सीमेथिलफ़ीनॉल व्युत्पन्नों के विरचन से होता है, जो पुनः फ़ीनॉल के साथ अभिक्रिया करके ऐसे यौगिक बनाते हैं जिनमें आपस में $-CH_2$ समूहों के माध्यम से जुड़ी वलय होती हैं। प्रारंभिक उत्पाद एक रैखिक उत्पाद हो सकता है जैसे– **नोवोलेक**, जिसका उपयोग प्रलेपों में होता है।



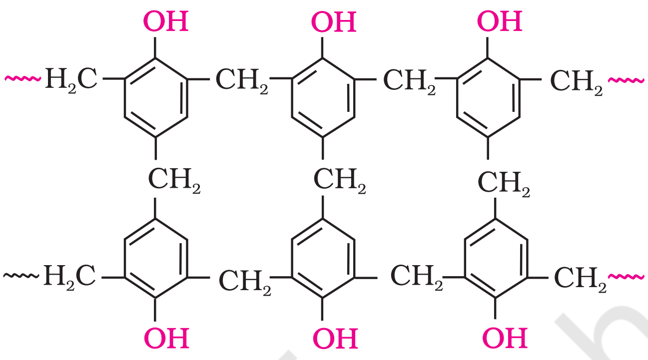




नोवोलेक



© NCERT not to be republished
2022-23

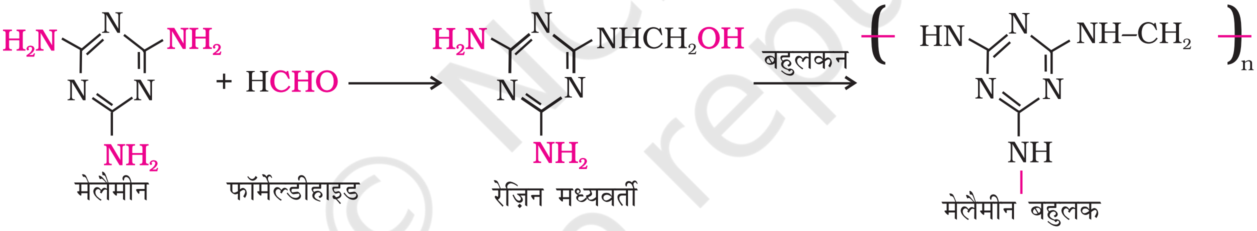
फॉर्मेल्डीहाइड के साथ गरम करने पर नोवोलेक तिर्यक बंधन निर्मित करके एक दुर्गलनीय ठोस बनाता है जिसे **बैकालाइट** कहते हैं। यह ताप दृढ़ बहुलक होता है जिसे गलाकर दोबारा ढाला और उपयोग में लाया नहीं जा सकता। अत: बैकालाइट बनने में नोवोलेक बहुलक की लंबी शृंखलाएँ आपस मे तिर्यक आबंध से जुड़ती हैं। बैकालाइट का उपयोग कंघियों, फ़ोनोग्राफ़ रेकॉर्ड अभिलेखों, वैद्युत स्विचों और विभिन्न बरतनों के हत्थे बनाने में किया जाता है।



बैकेलाइट

**(घ) मेलैमीन-फॉर्मेल्डीहाइड बहुलक**

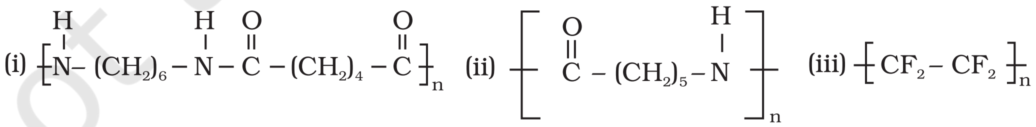
यह मेलैमीन और फॉर्मेल्डीहाइड के संघनन बहुलकन द्वारा प्राप्त होता है। इसका उपयोग अभंजनीय बर्तनों (crockey) के निर्माण में किया जाता है।




© NCERT not to be republished

## पाठ्यनिहित प्रश्न

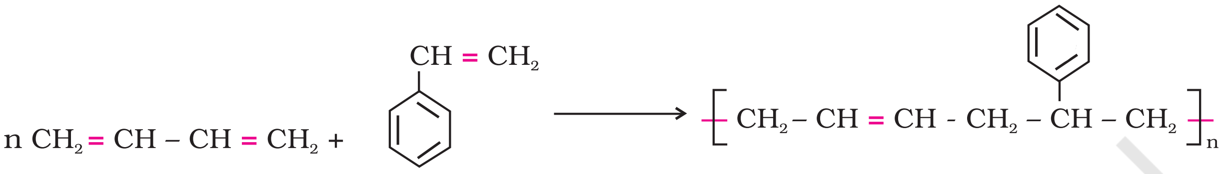
**15.2** निम्नलिखित बहुलकों को बनाने वाले एकलकों के नाम लिखिए–



**15.3** निम्न को योगज और संघनन बहुलकों में वर्गीकृत कीजिए–
टेरिलीन, बैकेलाइट, पॉलिथीन, टेफ़्लॉन।

## 15.2.3 सहबहुलकन

सहबहुलकन वह बहुलकन अभिक्रिया है जिसमें एक से अधिक प्रकार के एकलकों के मिश्रण का बहुलकन करने पर एक सहबहुलक बनता है। सहबहुलक केवल शृंखला वृद्धि बहुलकन से ही नहीं; अपितु पदशः वृद्धि बहुलकन द्वारा भी बनाए जा सकते हैं। इसकी बहुलकी शृंखला में प्रयुक्त किए गए प्रत्येक एकलक की कई इकाइयां होती हैं। उदाहरणस्वरूप, ब्यूटा-1, 3-डाईन और स्टाइरीन का मिश्रण एक सहबहुलक बना सकता है।



ब्यूटा-1, 3-डाईन     स्टाइरीन     ब्यूटाडाईन - स्टाइरीन सहबहुलक

सहबहुलकों के गुणधर्म समबहुलकों से काफ़ी भिन्न होते हैं। उदाहरण के लिए ब्यूटाडाईन-स्टाइरीन सहबहुलक अत्यधिक कठोर होता है और यह प्राकृतिक रबर का एक उत्तम विकल्प है। इसका उपयोग स्वचालित वाहनों के टायर, फ़र्श की टाइलों, जूतों के घटकों, केबिल के रोधन पदार्थ आदि के उत्पादन के लिए किया जाता है।

## 15.2.4 रबर

**(i) प्राकृतिक रबर**

रबर एक प्राकृतिक बहुलक है और इसमें प्रत्यास्थ गुण पाए जाते हैं। इसे प्रत्यास्थ बहुलक भी कहा जाता है। प्रत्यास्थ बहुलकों की शृंखलाएं आपस में दुर्बल अंतराआण्विक बलों द्वारा जुड़ी रहती हैं। यह दुर्बल बंधन बल बहुलक को तानित होने देते हैं। शृंखलाओं के बीच कुछ 'तिर्यकबंध' भी होते हैं जो इस बल के निर्मुक्त होने के बाद बहुलक को संकर्ष कर प्रारंभिक स्थान पर लाने में सहायक होते हैं।

इसके विभिन्न उपयोग हैं। इसका उत्पादन रबर के लैटेक्स से किया जाता है जो कि रबर का जल में कोलॉइडी परिक्षेपण (कोलॉइडी डिस्पर्सन) है। यह लैटेक्स, रबर के वृक्षों से प्राप्त किया जाता है जो भारत, श्रीलंका, इंडोनेशिया, मलेशिया और दक्षिणी अमेरिका में पाए जाते हैं।

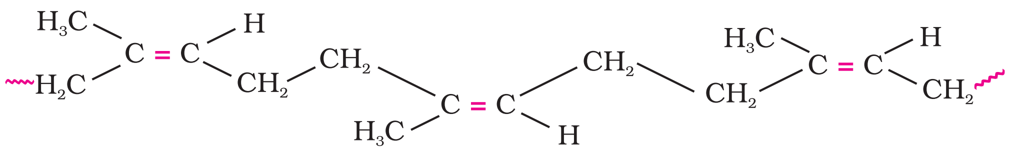
प्राकृतिक रबर, आइसोप्रीन (2-मेथिल-1,3-ब्यूटाडाईन) का रैखिक बहुलक है और इसे *समवक्ष*-1,4-पॉलिआइसोप्रीन भी कहा जाता है।

$$H_2C{=}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{-}CH{=}CH_2$$

आइसोप्रीन

*समवक्ष*-पॉलिआइसोप्रीन अणु में विभिन्न शृंखलाएं एक दूसरे के साथ दुर्बल वान्डर वाल्स अन्योन्यक्रियाओं द्वारा जुड़ी रहती हैं और कुंडलित संरचना बना लेती हैं। अतः इन्हें स्प्रिंग की तरह खींचा जा सकता है और यह प्रत्यास्थ गुण प्रदर्शित करती हैं।

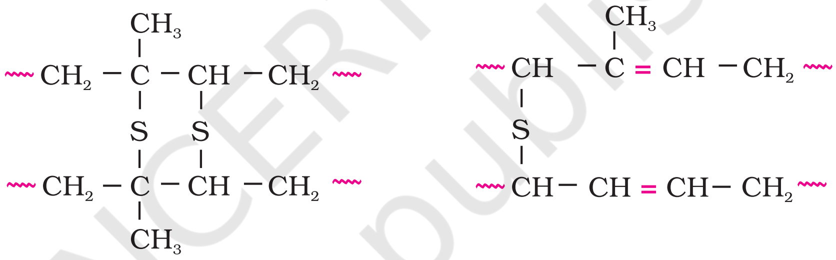
© NCERT not to be republished




प्राकृतिक रबर

**रबर का वल्कनीकरण** – प्राकृतिक रबर उच्च ताप (>335K) पर नरम और निम्न ताप (<283K) पर भंगुर हो जाता है एवं उच्च जल अवशोषण क्षमता प्रदर्शित करता है। यह अध्रुवीय विलायकों में घुलनशील है और ऑक्सीकरण कर्मकों के आक्रमण के प्रति प्रतिरोधी नहीं है। इन भौतिक गुणों में सुधार के लिए वल्कनीकरण की प्रक्रिया की जाती है। इस प्रक्रिया में अपरिष्कृत रबर को सल्फर और उपयुक्त योगजों के साथ 373K to 415K के ताप परास के मध्य गरम किया जाता है। वल्कनीकरण से, द्विबंधों की अभिक्रियाशील स्थितियों पर सल्फर तिर्यक बंध बनाता है और इस प्रकार रबर कठोर हो जाता है।

टायर बनाने के लिए प्रयुक्त होने वाली रबर के उत्पादन में 5% सल्फर का उपयोग तिर्यक बंधक के रूप में किया जाता है। वल्कनीकृत रबर के अणुओं की संभावित संरचनाओं को निम्नप्रकार से दिखाया जा सकता है।



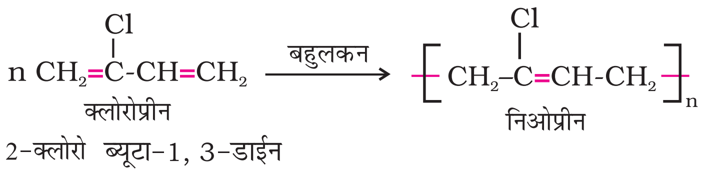

## 2. संश्लेषित रबर

संश्लेषित रबर वल्कनीकृत रबर की तरह का बहुलक है, जो अपनी लंबाई से दुगुने तक खींचे जा सकते हैं। तथापि, जैसे ही बाह्य तनन बल निर्मुक्त होता है तो यह तुरंत अपनी मूल आकृति एवं आकार में लौट आता है इस प्रकार, संश्लेषित रबर या तो 1,3 ब्यूटाडाईन के व्युत्पन्नों के सहबहुलक हैं अथवा ब्यूटा-1, 3-डाईन अथवा इसके व्युत्पन्नों के अन्य असंतृप्त एकलकों के साथ सहबहुलक हैं।

### संश्लेषित रबर का विरचन

### 1. निओप्रीन

निओप्रीन अथवा पॉलिक्लोरोप्रीन, क्लोरोप्रीन के मुक्त मूलक बहुलकन द्वारा बनता है।




© NCERT not to be republished

इसमें वनस्पति और खनिज तेल के प्रति उत्कृष्ट प्रतिरोध होता है। इसका उपयोग वाहक पट्टे, गैस्केट और हौज़ों के बनाने में किया जाता है।

**2. ब्यूना-N** – आप खंड 15.1.3 में ब्यूना-S के बारे में पहले ही पढ़ चुके हैं। ब्यूना-N ब्यूटा-1, 3-डाईन और ऐक्रिलोनाइट्राइल के परॉक्साइड उत्प्रेरक की उपस्थिति में सहबहुलकन से प्राप्त होता है।

$$\underset{\text{ब्यूटा-1, 3-डाईन}}{n\,CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2} + \underset{\text{ऐक्रिलोनाइट्राइल}}{n\,CH_2{=}\overset{\overset{CN}{|}}{CH}} \xrightarrow{\text{सहबहुलकन}} \underset{\text{ब्यूना-N}}{\left[ CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{\overset{CN}{|}}{CH} \right]_n}$$

यह पेट्रोल, स्नेहक तेल और कार्बनिक विलायकों के प्रति प्रतिरोधी है। इसका उपयोग तेल-सील और टंकी के लिए अस्तर आदि बनाने में किया जाता है।

### पाठ्यनिहित प्रश्न

**15.4** ब्यूना-N और ब्यूना-S के मध्य अंतर समझाइए।

**15.5** निम्न बहुलकों को उनके अंतराआण्विक बलों के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए।
नाइलॉन-6,6, ब्यूना-S, पॉलिथीन

## 15.3 बहुलकों का आण्विक द्रव्यमान

बहुलकों के गुण उनके आण्विक द्रव्यमान, आकार और संरचना से घनिष्ठ रूप से संबंधित होते हैं। बहुलक श्रृंखला की लंबाई उनके संश्लेषण के दौरान अभिक्रिया मिश्रण में एकलकों की उपलब्धता पर निर्भर करती है। इस प्रकार, बहुलक प्रतिदर्श में विभिन्न लंबाई की श्रृंखलाएं उपस्थित होती हैं। इसलिए इनका आण्विक द्रव्यमान सदैव एक औसत के रूप में व्यक्त किया जाता है। बहुलकों के आण्विक द्रव्यमान को रासायनिक और भौतिक विधियों द्वारा ज्ञात किया जा सकता है।

## 15.4 जैव-निम्ननीकरणीय बहुलक

अनेक बहुलक पर्यावरणी निम्ननीकरण प्रक्रमों के प्रति सर्वथा प्रतिरोधी होते हैं और इस प्रकार यह बहुलक ठोस अपशिष्ट द्रव्यों के संचयन के लिए उत्तरदायी होते हैं। इन ठोस अपशिष्टों से गंभीर पर्यावरणीय समस्याएं उत्पन्न होती हैं और यह काफ़ी लंबे समय तक अनिम्ननीकृत रूप में पड़े रहते हैं। सामान्य जानकारी और बहुलक ठोस अपशिष्टों द्वारा उत्पन्न समस्याओं को ध्यान में रखते हुए कुछ नए जैवनिम्ननीय संश्लिष्ट बहुलकों को अभिकल्पित और विकसित किया गया है। इन बहुलकों में जैव बहुलकों में उपस्थित प्रकार्यात्मक समूहों के सदृश प्रकार्यात्मक समूह पाए जाते हैं।

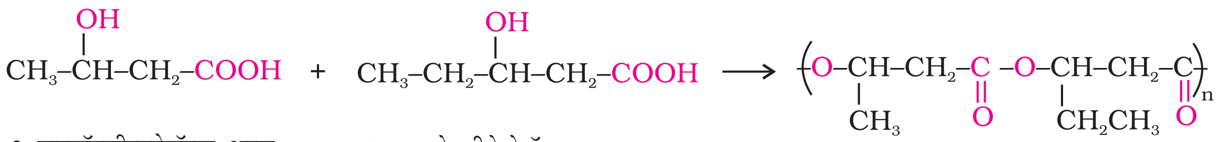
ऐलिफ़ैटिक पॉलिएस्टर जैवनिम्ननीय बहुलकों का एक महत्त्वपूर्ण वर्ग हैं। कुछ महत्त्वपूर्ण उदाहरण निम्नलिखित हैं –

**(1) पॉलि β-हाइड्रॉक्सीब्यूटिरेट - को-β-हाइड्रॉक्सी वैलेरेट (PHBV)** –

यह 3-हाइड्रॉक्सीब्यूटेनॉइक अम्ल और 3-हाइड्रॉक्सीपेन्टेनॉइक अम्ल के सहबहुलकन से प्राप्त होता है। PHBV का उपयोग विशिष्ट पैकेजिंग, अस्थियों में प्रयुक्त युक्तियों और

© NCERT not to be republished

औषधों के नियंत्रित मोचन में भी होता है। पर्यावरण में PHVB का जीवाण्विक निम्ननीकरण हो जाता है।



3-हाइड्रॉक्सीब्यूटेनॉइक अम्ल     3-हाइड्रोक्सीपेन्टेनॉइक अम्ल     PHBV

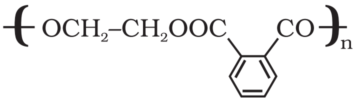
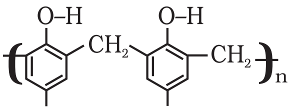
**(2) नाइलॉन 2 – नाइलॉन 6**

यह ग्लाइसिन ($H_2N\text{-}CH_2\text{-}COOH$) और ऐमीनोकैप्रोइक अम्ल ($H_2N\,(CH_2)_5\,COOH$) का एकांतर पॉलिऐमाइड सहबहुलक है और जैवनिम्ननीय है। क्या आप इस सहबहुलक की संरचना लिख सकते हैं?

## 15.5 व्यापारिक महत्त्व के कुछ बहुलक

पहले से विवेचित बहुलकों के अतिरिक्त, व्यापारिक दृष्टि से महत्त्वपूर्ण कुछ अन्य बहुलकों को उनकी संरचनाओं एवं उपयोगों सहित सारणी 15.1 में दिया गया है।

सारणी 15.1— व्यापारिक महत्त्व के कुछ अन्य बहुलक

| पॉलिमर का नाम | एकलक | संरचना | उपयोग |
|---|---|---|---|
| पॉलिप्रोपीन | प्रोपीन | $\left( CH_2\text{-}CH(CH_3) \right)_n$ | रस्सियाँ, खिलौने, पाइप, रेशे आदि बनाने में |
| पॉलिस्टाइरीन | स्टाइरीन | $\left( CH_2\text{-}CH(C_6H_5) \right)_n$ | विद्युतरोधी के रूप में, वस्तुओं को लपेटने के लिए, खिलौने, रेडियो और टेलिविज़न कैबिनिट बनाने में। |
| पॉलिवाइनिल क्लोराइड | वाइनिल क्लोराइड | $\left( CH_2\text{-}CH(Cl) \right)_n$ | बरसातियाँ, बैग, वाइनिल फ़र्श और पाइप बनाने में |
| यूरिया-फॉर्मेल्डीहाइड रेज़िन | (क) यूरिया<br>(ख) फॉर्मेल्डीहाइड | $\left( NH\text{–}CO\text{–}NH\text{–}CH_2 \right)_n$ | न टूटने वाले कप और पटलित चादरें बनाने में। |
| ग्लिप्टल | (क) एथिलीन ग्लाइकॉल<br>(ख) थैलिक अम्ल |  | प्रलेप और प्रलाक्ष बनाने में |
| बैकेलाइट | (क) फ़ीनॉल<br>(ख) फॉर्मेल्डीहाइड |  | कंघियाँ, वैद्युत स्विचों, बर्तनों के हत्थे और कंप्यूटर डिस्क बनाने में। |

© NCERT not to be republished

## सारांश

**बहुलकों** को उच्च आण्विक द्रव्यमान युक्त **वृहदणु** की तरह परिभाषित किया जाता है, जिनमें संगत **एकलकों** से व्युत्पन्न पुनरावृत्त संरचनात्मक इकाइयाँ पाई जाती हैं। यह बहुलक प्राकृतिक अथवा संश्लेषित उत्पत्ति के हो सकते हैं और विभिन्न प्रकार से वर्गीकृत किए जा सकते हैं।

कार्बनिक परॉक्साइड प्रारंभक की उपस्थिति में, ऐल्कीन और उनके व्युत्पन्नों का **योगज बहुलकन** अथवा **शृंखला वृद्धि बहुलकन, मुक्त मूलक क्रियाविधि** द्वारा संपन्न होता है। पॉलिथीन, टेफ्लॉन और ऑरलॉन आदि उचित एल्कीन अथवा उसके व्युत्पन्नों के योगज बहुलकन से बनते हैं। **संघनन बहुलकन** अभिक्रियाएं -$NH_2$, -OH और -COOH जैसे दो अथवा अधिक प्रकार्यात्मक समूहों युक्त एकलकों की अन्योन्यक्रिया द्वारा प्रदर्शित की जाती है। यह बहुलकन कुछ सरल अणुओं जैसे $H_2O$, $CH_3OH$ आदि के निराकरण द्वारा संपन्न होता है। फॉर्मेल्डीहाइड, फ़ीनॉल और मेलैमीन के साथ अभिकृत होकर संगत संघनन बहुलक उत्पाद बनाता है। संघनन बहुलकन पदशः आगे बढ़ता है और इसे **पदशः वृद्धि बहुलकन** भी कहा जाता है। नाइलॉन, बैकालाइट और डेक्रॉन संघनन बहुलकों के कुछ महत्वपूर्ण उदाहरण हैं। तथापि दो असंतृप्त एकलकों का मिश्रण **सहबहुलकन** प्रदर्शित करता है और एक **सहबहुलक** बनाता है जिसमें प्रत्येक एकलक की बहुगुणित इकाइयाँ होती हैं। प्राकृतिक रबर *सिस*-1, 4-पॉलिआइसोप्रीन है और इसे सल्फर के साथ **वल्कनीकरण** प्रक्रिया द्वारा अधिक कठोर बनाया जा सकता है। संश्लिष्ट रबर साधारणतः एल्कीन और 1, 3-ब्यूटाडाईन व्युत्पन्नों के सहबहुलकन से प्राप्त किए जाते हैं।

संश्लिष्ट बहुलकीय अपशिष्टों से स्थितिज पर्यावरणीय संकट को देखते हुए कुछ **जैवनिम्ननीय बहुलकों** जैसे PHBV और नाइलॉन 2– नाइलॉन 6 का विकल्प के रूप में विकास किया गया है।

## अभ्यास

**15.1** बहुलक और एकलक पदों की व्याख्या कीजिए।

**15.2** प्राकृतिक और संश्लिष्ट बहुलक क्या हैं? प्रत्येक के दो उदाहरण दीजिए।

**15.3** समबहुलक और सहबहुलक पदों (शब्दों) में विभेद कर प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए।

**15.4** एकलक की प्रकार्यात्मकता को आप किस प्रकार समझाएंगे?

**15.5** बहुलकन पद (शब्द) को परिभाषित कीजिए।

**15.6** $(NH\text{-}CHR\text{-}CO)_n$ एक समबहुलक है या सहबहुलक?

**15.7** प्रत्यास्थ बहुलकों में प्रत्यास्थ गुण किस कारण से होता है?

**15.8** संकलन और संघनन बहुलकन के मध्य आप किस प्रकार विभेद करेंगे।

**15.9** सहबहुलकन पद (शब्द) की व्याख्या कीजिए और दो उदाहरण दीजिए।

**15.10** एथीन के बहुलकन के लिए मुक्त मूलक क्रियाविधि लिखिए।

**15.11** तापसुघट्य और तापदृढ़ बहुलकों को प्रत्येक के दो उदाहरण के साथ परिभाषित कीजिए।

**15.12** निम्न बहुलकों को प्राप्त करने के लिए प्रयुक्त एकलक लिखिए–

(i) पॉलिवाइनिल क्लोराइड (ii) टेफ्लॉन (iii) बैकालाइट



© NCERT not to be republished

**15.13** मुक्त मूलक योगज बहुलकन में प्रयुक्त एक सामान्य प्रारंभक का नाम और संरचना लिखिए।

**15.14** रबर अणुओं में द्विबंधों की उपस्थिति किस प्रकार उनकी संरचना और क्रियाशीलता को प्रभावित करती है?

**15.15** रबर के वल्कनीकरण के मुख्य उद्देश्य की विवेचना कीजिए।

**15.16** नाइलॉन-6 और नाइलॉन-6,6 में पुनरावृत एकलक इकाइयाँ क्या हैं?

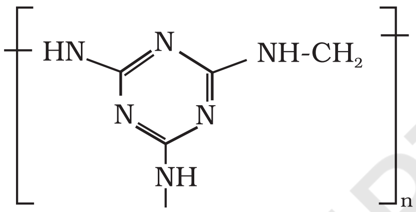
**15.17** निम्नलिखित बहुलकों के एकलकों का नाम और संरचना लिखिए।

(i) ब्यूना-S (ii) ब्यूना-N (iii) डेक्रॉन (iv) निओप्रीन

**15.18** निम्नलिखित बहुलक संरचनाओं के एकलक की पहचान कीजिए–

(i) $\left[ \overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_8-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-(CH_2)_6-NH \right]_n$

(ii)




**15.19** एथिलीन ग्लाइकॉल और टेरेफ्थैलिक अम्ल से डेक्रॉन किस प्रकार प्राप्त किया जाता है?

**15.20** जैवनिम्ननीय बहुलक क्या हैं? एक जैवनिम्ननीय ऐलिफ़ैटिक पॉलिएस्टर का उदाहरण दीजिए।

## कुछ पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर

**15.1** बहुलक उच्च आण्विक द्रव्यमान वाले पदार्थ होते हैं जिनमें बृहत् संख्या में पुनरावृत्त संचनात्मक इकाइयाँ पाई जाती हैं। इन्हें बृहदणु भी कहा जाता है। बहुलकों के कुछ उदाहरण पॉलिथीन, बैकालाइट, रबर, नाइलॉन-6, 6 आदि हैं।

**15.2** (i) हैक्सामेथिलीनडाइऐमीन और ऐडिपिक अम्ल

(ii) कैप्रोलैक्टम

(iii) टेट्राफ्लुओरोएथीन

**15.3** योगज बहुलक– पॉलिवाइनिल क्लोराइड, पॉलिथीन

संघनन बहुलक– टेरिलीन, बैकालाइट

**15.4** ब्यूना-N; 1, 3-ब्यूटाडाईन और ऐक्रिलोनाइट्राइल का सहबहुलक है और ब्यूना-S; 1,3- ब्यूटाडाईन और स्टाइरीन का सहबहुलक है।

**15.5** अंतराआण्विक बलों के बढ़ते क्रम में–

(i) ब्यूना-S; पॉलिथीन, नाइलॉन-6, 6

(ii) निओप्रीन, पॉलिवाइनिल क्लोराइड, नाइलॉन-6

© NCERT not to be republished

12088CH16

# एकक 16

# दैनिक जीवन में रसायन

## उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप –

- दैनिक जीवन में रसायन के महत्व की कल्पना कर सकेंगे;
- 'रसायन चिकित्सा' शब्द की व्याख्या कर सकेंगे;
- औषधियों के वर्गीकरण के आधार का वर्णन कर सकेंगे;
- एन्जाइम एवं ग्राही की औषध-लक्ष्य अन्योन्यक्रिया की व्याख्या कर सकेंगे;
- व्याख्या कर सकेंगे कि विभिन्न प्रकार के औषध शरीर में किस प्रकार कार्य करती हैं;
- कृत्रिम मधुरकों एवं खाद्य पदार्थ परिरक्षकों के विषय में जानेंगे;
- परिमार्जकों के रसायन पर विचार-विमर्श कर सकेंगे।

*जीवंत अवबोध से गूढ़ विचारों की ओर तथा इससे व्यावहारिकता की ओर .....*

*बी.आई. लेनीन*

अब तक आप रसायन के मूल सिद्धांत जान चुके हैं और स्पष्ट अनुभव कर चुके हैं कि रसायन मानव जीवन के हर क्षेत्र को प्रभावित करता है। रसायन के सिद्धांतों का उपयोग मानव जाति के हितों के लिए किया गया है। सफ़ाई के विषय में सोचें – साबुन, अपमार्जक, घरेलू निरंजक, मंजन इत्यादि आपके ध्यान में आएंगे। सुंदर वस्त्रों की तरफ़ देखें – तुरंत कपड़ों के धागों के रसायन और उन्हें रंगीन बनाने वाले रसायन आपके मस्तिष्क में उभरेंगे। खाद्य पदार्थ – फिर अनेक रसायन, जिनके विषय में आप पिछले एकक में पढ़ चुके हैं, आपके मस्तिष्क में उभरेंगे। शिथिलता और रोग अवश्य ही हमें औषधों का ध्यान दिलाते हैं – फिर से रसायन! विस्फोटक, ईंधन, रॉकेट नोदक, भवन-निर्माण एवं विद्युत-उपकरण सामग्री इत्यादि सभी रसायन हैं। रसायन विज्ञान ने हमारे जीवन को इतना अधिक प्रभावित किया है कि हमें यह अनुभूति तक नहीं होती कि हम स्वयं खूबसूरत रासायनिक कृति हैं और हमारी सभी गतिविधियों का संचालन रसायनों द्वारा होता है। इस एकक में हम रसायन विज्ञान के उपयोग तीन महत्वपूर्ण और रोचक क्षेत्रों, अर्थात् – औषधों, खाद्य पदार्थों तथा परिमार्जकों में जानेंगे।

## 16.1 औषध तथा उनका वर्गीकरण

औषध कम अणु द्रव्यमान (~100–500u) की रसायन होती हैं। यह बृहत्आण्विक (macromolecular) लक्ष्यों से अन्योन्यक्रिया करके जैव प्रतिक्रिया उत्पन्न करती हैं। जब जैव प्रतिक्रिया चिकित्सीय और लाभदायक होती है, तब इन रसायनों को औषध कहते हैं और इनका उपयोग रोगों के निदान, निवारण और उपचार के लिए किया जाता है। यदि अनुशंसित मात्रा से अधिक मात्रा का उपयोग किया जाए तो अधिकांश औषध प्रभावकारी विष होती हैं। रसायनों के चिकित्सीय उपयोग को **रसायनचिकित्सा** कहते हैं।

### 16.1.1 औषध का वर्गीकरण

औषध का विभिन्न मापदंडों के अनुसार निम्न प्रकार से वर्गीकरण कर सकते हैं–

**(क) भेषजगुणविज्ञानीय (फार्माकोलोजिकल) प्रभाव के आधार पर**

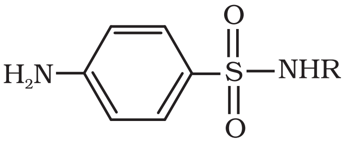
यह वर्गीकरण भेषजगुणविज्ञानीय प्रभाव पर आधारित है। यह चिकित्सकों के लिए उपयोगी है; क्योंकि यह उन्हें किसी विशेष उपचार के लिए उपलब्ध पूरी

© NCERT not to be republished

औषध-श्रेणी देता है। उदाहरणार्थ- पीड़ाहारियों (एनैलजेसिक) का पीड़ानाशक असर होता है, पूतिरोधी (एन्टीसेप्टिक) सूक्ष्म जीवों को नष्ट करते हैं अथवा उनकी वृद्धि को रोकते हैं।

**(ख) औषध के प्रभाव पर आधारित**

यह किसी विशेष जैवरासायनिक प्रक्रम पर औषध के प्रभाव पर आधारित होता है। उदाहरण के लिए, हिस्टैमिन यौगिक, जो कि शरीर में शोथ उत्पन्न करता है उसके प्रभाव को सभी प्रतिहिस्टैमिन कम करते हैं। हिस्टैमिन के प्रभाव को कई प्रकार से कम किया जा सकता है। आप इसके विषय में खंड 16.3.2 में पढ़ेंगे।



सल्फोनैमाइडों की संरचनात्मक विशेषताएं

**(ग) रासायनिक संरचना पर आधारित**

यह औषध की रासायनिक संरचना पर आधारित है। इस प्रकार से वर्गीकृत औषध समान संरचनात्मक विशेषताओं की भागीदार होती हैं और प्रायः इनमें समान भेषजगुणविज्ञानीय क्रियाशीलता होती है। उदाहरण के लिए सल्फोनैमाइडों द्वारा प्रदर्शित समान संरचनात्मक विशेषताएं दिए गए चित्र में देखें।

**(घ) लक्ष्य-अणुओं पर आधारित**

औषध साधारणतया जैवअणुओं, जैसे-कार्बोहाइड्रेट, लिपिड, प्रोटीन और न्यूक्लीक अम्लों से अन्योन्यक्रिया करती हैं। जिन्हें **लक्ष्य-अणु** अथवा **औषध-लक्ष्य** कहते हैं। समान संरचनात्मक विशेषताओं वाली औषधों की लक्ष्यों पर क्रियाविधि समान हो सकती है। लक्ष्य-अणुओं पर आधारित वर्गीकरण औषध रसायनज्ञों के लिए सबसे अधिक उपयोगी होता है।

## 16.2 औषध-लक्ष्य अन्योन्यक्रिया

जैविक वृहदणु शरीर में विभिन्न कार्य करते हैं। उदाहरण के लिए, जैव उत्प्रेरक का कार्य करने वाले प्रोटीनों को **एन्जाइम** कहते हैं, जो प्रोटीन शरीर की संचार व्यवस्था में निर्णायक होते हैं उन्हें **ग्राही** कहते हैं। वाहक प्रोटीन ध्रुवीय अणुओं को कोशिका-कला के आर-पार ले जाते हैं। न्यूक्लीक अम्लों में कोशिका की सांकेतिक अनुवांशिक जानकारी होती है। लिपिड और कार्बोहाइड्रेट कोशिका-कला की संरचना का हिस्सा हैं। हम औषध-लक्ष्य अन्योन्य क्रिया का वर्णन एन्जाइम एवं ग्राही के उदाहरण द्वारा करेंगे।

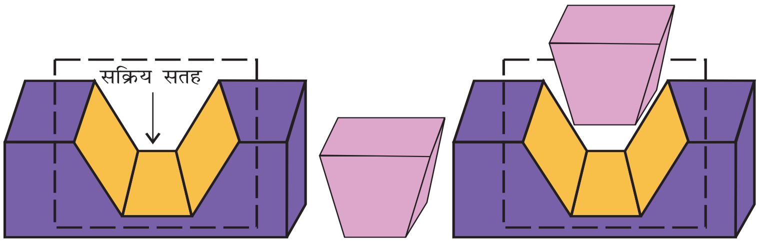
### 16.2.1 एन्जाइम औषध लक्ष्य की तरह

**(क) एन्जाइम का उत्प्रेरक कार्य**

औषध तथा एन्जाइम के मध्य अन्योन्यक्रिया को समझने के लिए यह जानना आवश्यक है कि एन्जाइम अभिक्रिया का उत्प्रेरण कैसे करते हैं (खंड 5.2.4)। उत्प्रेरक क्रिया में एन्जाइम दो प्रमुख कार्य करते हैं-

(i) एन्जाइम का पहला कार्य क्रियाधार (सबस्ट्रेट) को रासायनिक अभिक्रिया के लिए थामे रखना है। एन्जाइम की सक्रिय सतह क्रियाधार अणु को उपयुक्त स्थिति में थामे रखती है, जिससे इस पर अभिक्रियक द्वारा प्रभावकारी आक्रमण हो सके। क्रियाधार एन्जाइम की सक्रिय सतह पर विभिन्न प्रकार की अन्योन्यक्रियाओं द्वारा बँधते हैं, जैसे आयनिक आबंध, हाइड्रोजन आबंध, वान्डरवाल्स अन्योन्यक्रिया या द्विध्रुव-द्विध्रुव बल (चित्र 16.1)।

*चित्र 16.1- (क) एन्जाइम की सक्रिय सतह (ख) क्रियाधार (ग) एन्जाइम की सक्रिय सतह पर बँधा क्रियाधार*




(क) एन्जाइम (ख) क्रियाधार (ग) क्रियाधार को थामे एन्जाइम

© NCERT not to be republished

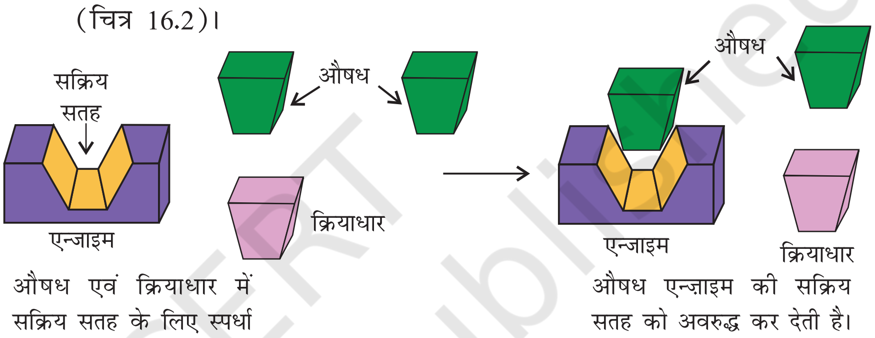
(ii) एन्जाइम का दूसरा कार्य क्रियाधार पर आक्रमण करके रासायनिक अभिक्रिया करने के लिए प्रकार्यात्मक समूह उपलब्ध करवाना है, जो क्रियाधार पर आक्रमण करके रासायनिक अभिक्रिया करेगा।

### (ख) औषध-एन्जाइम अन्योन्यक्रिया

औषध, एन्जाइम की उपरोक्त गतिविधियों में से किसी में भी अवरोध उत्पन्न करती हैं। ये एन्जाइम की बंधनी सतह को अवरुद्ध कर सकती हैं और क्रियाधार के आबंधन में रुकावट डाल सकती हैं अथवा ये एन्जाइम के उत्प्रेरक कार्य में अवरोध उत्पन्न कर सकती हैं, ऐसी औषधों को **एन्जाइम संदमक** कहते हैं।

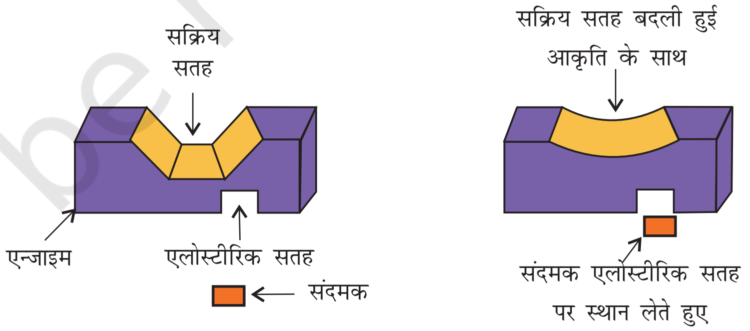
औषध, एन्जाइम की सक्रिय सतह पर क्रियाधार के संयोजन में दो प्रकार से अवरोध उत्पन्न कर सकती हैं–

(i) औषध एन्जाइम की सक्रिय सतह पर संयोजन के लिए वास्तविक क्रियाधार से स्पर्धा करती हैं। ऐसी औषधों को **स्पर्धी संदमक** (कॉम्पिटीटिव इनहिबिटर्स) कहते हैं (चित्र 16.2)।




*चित्र 16.2–औषध एवं क्रियाधार सक्रिय सतह के लिए स्पर्धा करते हुए*

(ii) कुछ औषध एन्जाइम की सक्रिय सतह पर संयोजन नहीं करतीं। यह एन्जाइम की भिन्न सतह पर संयोजन करती हैं जिसे **ऐलोस्टीरिक सतह** कहते हैं। इस प्रकार संदमक के ऐलोस्टीरिक सतह पर संयोजन से सक्रिय सतह की आकृति इस प्रकार परिवर्तित हो जाती है कि क्रियाधार इसे पहचान नहीं सकता (चित्र 16.3)।




*चित्र 16.3–अस्पर्धी संदमक, ऐलोस्टीरिक सतह पर संयोजन करके एन्जाइम की सक्रिय सतह की आकृति परिवर्तित कर देते हैं।*

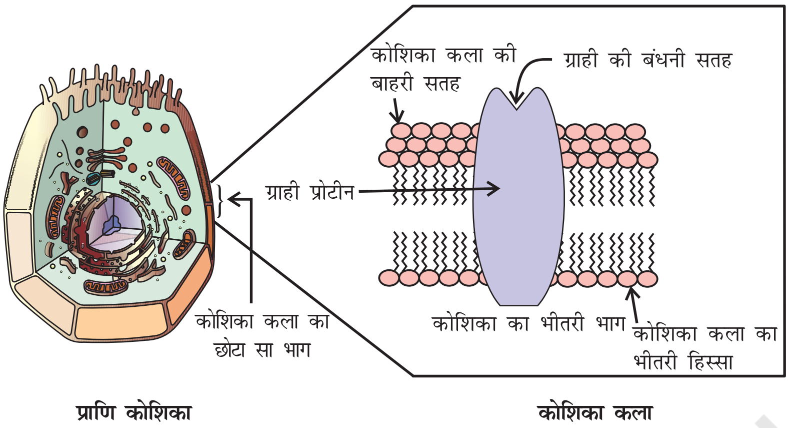
यदि एन्जाइम तथा संदमक के बीच बना आबंध मज़बूत सहसंयोजी आबंध हो और आसानी से तोड़ा न जा सके, तो एन्ज़ाइम स्थायी रूप से अवरुद्ध हो जाता है। तब शरीर एन्जाइम-संदमक संकुल को निम्नीकृत कर देता है और नया एन्जाइम बनाता है।

### 16.2.2 ग्राही, औषध लक्ष्य की तरह

ग्राही, शरीर की संचार व्यवस्था के निर्णायक प्रोटीन होते हैं। इनमें अधिकतर कोशिका-कला में स्थित होते हैं (चित्र 16.4)। ग्राही प्रोटीन कोशिका-कला में इस प्रकार स्थित होते हैं कि उनका छोटा सा सक्रिय सतह वाला भाग कोशिका-कला के बाहरी क्षेत्र में खुलता है (चित्र 16.4)।

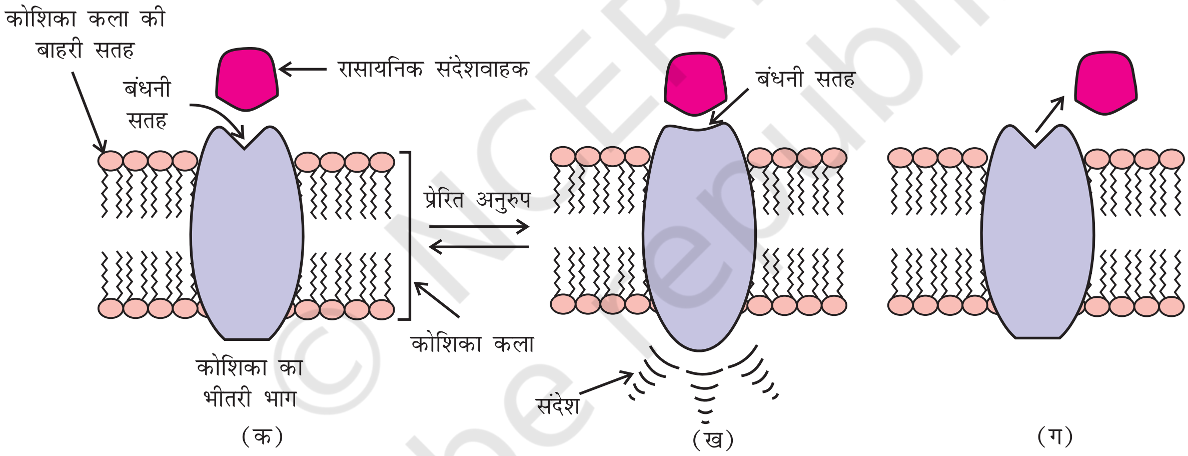


2022-23




*चित्र 16.4– कोशिका कला में स्थित ग्राही प्रोटीन। ग्राही की सक्रिय सतह कोशिका के बाहरी क्षेत्र में खुलती है।*

शरीर में दो तंत्र कोशिकाओं और तंत्र कोशिकाओं एवं पेशी के मध्य संदेश का संचार कुछ रसायनों द्वारा होता है। यह रसायन, जिन्हें **रासायनिक संदेशवाहक** कहते हैं, ग्राही प्रोटीन की बंधनी सतह पर ग्रहण किए जाते हैं। संदेशवाहक को समायोजित करने के लिए ग्राही के आकार में बदलाव आ जाता है। इससे संदेश कोशिका में पहुँच जाता है। इस प्रकार रासायनिक संदेशवाहक बिना कोशिका में प्रवेश किए, संदेश को कोशिका के भीतर पहुँचा देते हैं (चित्र 16.5)।




*चित्र 16.5– (क) ग्राही रासायनिक संवाहक ग्रहण करते हुए (ख) संदेशवाहक के संयोजन से ग्राही का आकार परिवर्तन (ग) संदेशवाहक के निकलने के पश्चात् ग्राही का यथावत आकार*

शरीर में अत्यधिक संख्या में अनेक प्रकार के ग्राही होते हैं जो अलग-अलग रासायनिक संदेशवाहकों से अन्योन्य क्रिया कर सकते हैं। यह ग्राही रासायनिक संवाहकों में से एक के मुकाबले दूसरे के प्रति चयनात्मकता दिखलाते हैं; क्योंकि इनकी बंधनी सतहों के आकार, संरचना, और ऐमीनो अम्ल संघटन अलग-अलग होते हैं।

जो औषध ग्राही की सतह पर आबंधित होकर इसके प्राकृतिक कार्य में अवरोध उत्पन्न करती हैं वह **विरोधी** कहलाती हैं। यह संदेश अवरुद्ध करने के लिए लाभकारी होती हैं। दूसरे प्रकार की औषध वे हैं जो प्राकृत संदेशवाहक की नकल करके ग्राही को सक्रिय कर देती हैं, इन्हें **ऐगोनिस्ट** कहते हैं। यह प्राकृत रासायनिक संदेशवाहक की कमी होने पर लाभदायक होती हैं।



© NCERT not to be republished

## 16.3 विभिन्न वर्गों की औषधों के चिकित्सीय प्रभाव

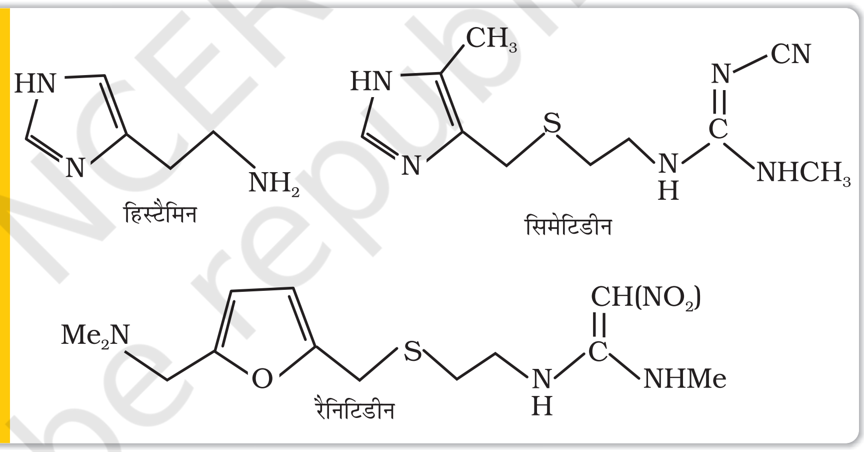
इस खंड में हम कुछ वर्गों की औषधों के चिकित्सीय प्रभावों पर विचार विमर्श करेंगे।

### 16.3.1 प्रति-अम्ल

आमाशय में अम्ल का अत्यधिक उत्पादन उत्तेजना एवं पीड़ा देता है। गंभीर अवस्था में आमाशय में घाव हो जाते हैं। 1970 तक अम्लता का उपचार केवल सोडियम हॉइड्रोजनकार्बोनेट या ऐलुमिनियम और मैग्नीशियम हाइड्रॉक्साइड द्वारा किया जाता था; परंतु अत्यधिक सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट आमाशय को क्षारीय कर देता है तथा अधिक अम्ल उत्पादन को प्रेरित करता है। धात्विक हाइड्रॉक्साइड बेहतर उपचार हैं; क्योंकि अघुलनशील होने के कारण यह pH को उदासीनता से आगे नहीं बढ़ने देते। दोनों ही उपचार केवल रोग के लक्षणों को नियंत्रित करते हैं, कारण को नहीं। इसलिए पहले इन धातु लवणों से रोगी का उपचार आसान नहीं होता था। अग्रगत अवस्था में अल्सर (व्रण) के प्राणघातक होने के कारण इसका एकमात्र उपचार आमाशय के रोगग्रस्त हिस्से को निकाल देना था।

अतिअम्लता के उपचार में मुख्य परिवर्तन उस खोज के बाद हुआ; जिसके अनुसार रसायन हिस्टैमिन, आमाशय में पेप्सिन के निकलने को उद्दीपित करता है। आमाशय की दीवार में स्थित ग्राही के साथ हिस्टैमिन की अन्योन्यक्रिया रोकने के लिए औषध सिमेटिडीन (टेगामेट) डिज़ाइन की गई।

इसके कारण कम अम्ल निकलता था। इस औषध का महत्व इतना अधिक था कि जब तक रैनिटिडीन (ज़ैनटेक) की खोज नहीं हुई; यह संसार में सबसे अधिक बिकने वाली औषध थी।




### 16.3.2 प्रतिहिस्टैमिन

हिस्टैमिन एक शक्तिशाली वाहिकाविस्फारक (वैसोडाइलेटर) है। इसके विविध कार्य हैं। यह श्वसनिकाओं (ब्रोन्किओल) और आहार नली की चिकनी पेशियों को संकुचित करती है तथा दूसरी पेशियों, जैसे रुधिर वाहिकाओं की दीवारों को नरम करती है। जुकाम के कारण होने वाले नासिका संकुलन और पराग के कारण होने वाली ऐलर्जी का कारण भी हिस्टैमिन ही होती है।

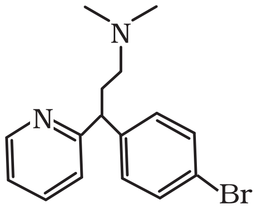
संश्लिष्ट (सिंथेटिक) औषध, **ब्रोमफेनिरामिन ( डाइमेटेप )** और **टरफेनाडीन ( सेलडेन )**, प्रतिहिस्टैमिन का कार्य करती हैं। यह हिस्टैमिन के साथ ग्राही की उस बंधनी सतह के लिए, प्रतिस्पर्द्धा करती हैं जिस पर हिस्टैमिन अपना प्रभाव डालती है और इस प्रकार हिस्टैमिन के प्राकृतिक कार्य में बाधा डालती हैं।

अब प्रश्न यह उठता है कि उपरोक्त प्रतिहिस्टैमिन आमाशय के अम्ल स्रवण पर प्रभाव क्यों नहीं डालती? कारण यह है कि प्रति-एलर्जी और प्रति-अम्ल औषध अलग-अलग ग्राहियों पर कार्य करती हैं।

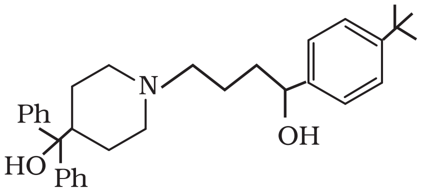




© NCERT not to be republished



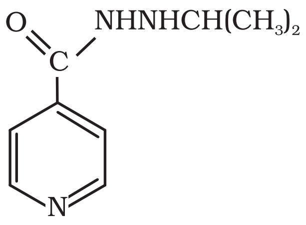
ब्रोमफेनिरामिन
(डाइमेटेप)



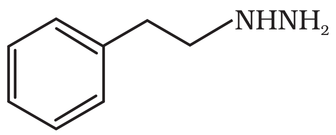
टरफेनाडीन (सेलडेन)

## 16.3.3 तंत्रकीय सक्रिय औषध

**प्रशांतक** और **पीड़ाहारी** तंत्रकीय सक्रिय औषध हैं। यह तंत्रिका से ग्राही तक संदेश वहन करने वाली प्रक्रिया को प्रभावित करती हैं।



इप्रोनाइज़िड

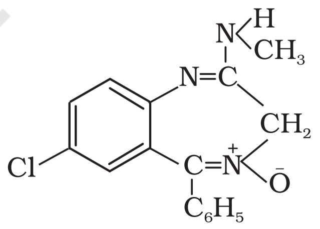


फिनल्जिन (नारडिल)

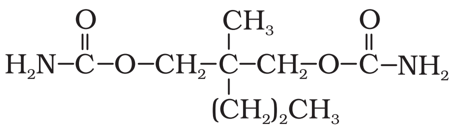
### (क) प्रशांतक

प्रशांतक रासायनिक यौगिकों का वह वर्ग है जिनका उपयोग तनाव तथा छोटी या बड़ी मानसिक बीमारियों में किया जाता है। यह अच्छा होने की भावना को अभिप्रेरित करके चिंता, तनाव, क्षोभ अथवा उत्तेजना से मुक्ति देते हैं। ये नींद की गोलियों का आवश्यक घटक होते हैं। प्रशांतक विभिन्न प्रकार के होते हैं। ये अलग-अलग क्रिया-विधियों से कार्य करते हैं। जैसे की नॉरएड्रीनेलिन एक तंत्रिकीय संचारक (न्यूरोट्रान्समिटर) है जो मनोदशा परिवर्तन में भूमिका निभाती है। यदि किसी कारण से नॉरएड्रीनेलिन का स्तर (मात्रा) कम हो तो संकेत भेजने की क्रिया धीमी पड़ जाती है तथा व्यक्ति अवसादग्रस्त हो जाता है। ऐसी स्थिति में **प्रतिअवसादक** औषधों की आवश्यकता पड़ती है। ये औषध नॉरएड्रीनेलिन का निम्नीकरण उत्प्रेरित करने वाले एन्ज़ाइम को संदमित करती हैं। यदि एन्ज़ाइम संदमित हो जाता है तो यह महत्वपूर्ण तंत्रकीय संचारक धीरे-धीरे उपापचयित (मेटाबोलाइज़) होता है और अपने ग्राही को लंबे समय तक सक्रिय कर सकता है, अत: अवसाद के असर का प्रतिकार कर सकता है। इप्रोनाइज़िड और फिनल्जिन ऐसी दो औषध हैं।

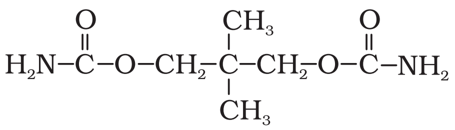
कुछ प्रशांतक, यथा, क्लोरडाइज़ेपॉक्साइड और मेप्रोबमेट तनाव दूर करने के लिए अपेक्षाकृत मंद प्रशांतक हैं। इक्वैनिल का प्रयोग अवसाद और अतितनाव के नियंत्रण के लिए किया जाता है।



क्लोरडाइज़ेपॉक्साइड



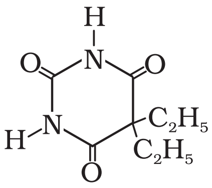
मेप्रोबमेट



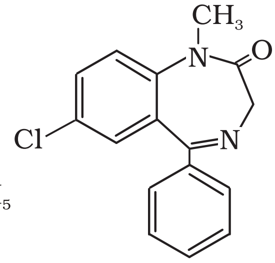
इक्वैनिल

© NCERT not to be republished

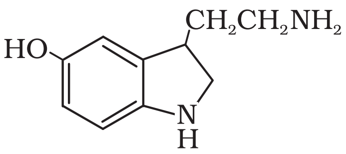
**बार्बिट्यूरिक अम्ल** के व्युत्पन्न जैसे वेरोनल ऐमीटल, नेम्बुटल, ल्यूमिनल और सेकोनल, प्रशांतकों का महत्वपूर्ण वर्ग बनाते हैं। इन्हें **बार्बिट्यूरेट** कहते हैं। बार्बिट्यूरेट निद्राजनक होते हैं अर्थात् इनके प्रयोग से नींद आती है। प्रशांतकों के रूप में उपयोग किए जाने वाले कुछ अन्य पदार्थ वैलियम एवं सेरोटोनिन हैं।



वेरोनल



वैलियम



सेरोटोनिन

**(ख) पीड़ाहारी**

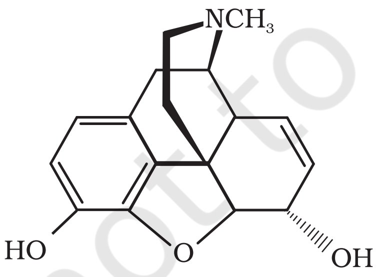
पीड़ाहारी दर्द को बिना चेतना-क्षीणता, मनो-संभ्रम, असमन्वय या पक्षाघात अथवा तंत्रिका तंत्र में अन्य कोई बाधा उत्पन्न किए, कम अथवा समाप्त करते हैं। इन्हें निम्न प्रकार से वर्गीकृत करते हैं।

(i) अस्वापक[1] (अनासक्त[2] या नॉन एडिक्टिव) पीड़ाहारी

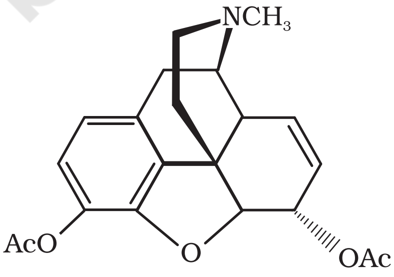
(ii) स्वापक[3] (नारकोटिक) औषध

**(i)** ***अस्वापक (नॉन नारकोटिक) पीड़ाहारी–*** ऐस्पिरिन तथा पैरासिटामॉल **अस्वापक वर्ग के पीड़ाहारी** हैं। **ऐस्पिरिन** अति-प्रचलित उदाहरण है। ऐस्पिरिन प्रोस्टाग्लैंडिन नामक रसायनों, जो कि ऊतक में प्रदाह उत्पन्न करते हैं, के संश्लेषण को संदमित करती है। यह औषध, कंकाल की पीड़ा, जैसे कि संधिशोथ (आर्थ्राइटिस) के कारण होने वाली पीड़ा में आराम देने में प्रभावी होती हैं। इनके और भी कई प्रभाव होते हैं; जैसे ज्वर कम करना **(ऐन्टीपायरेटिक)** और बिम्बाणु स्कंदन को रोकना। रक्त के थक्के न बनने देने के प्रभाव के कारण ऐस्पिरिन का उपयोग दिल के दौरे को रोकने में भी होता है।

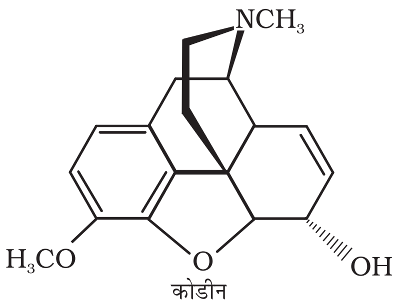
**(ii)** ***स्वापक (नारकोटिक ऐनेल्जेसिक) पीड़ाहारी–*** मॉर्फीन और इसके कई सजात, जब औषधीय मात्रा में दिए जाते हैं तो पीड़ा से मुक्ति देते हैं और नींद लाते हैं। विषैली मात्रा में यह भावशून्यता, सम्मूर्च्छा, मरोड़ और अंत में मृत्युकारक होते हैं। मॉर्फीन स्वापकों



मॉर्फीन



हेरोइन



कोडीन

* 1 अस्वापक = Non-narcotic
2 अनासक्त = Non addictive (जिसकी आदत न पड़े)
3 स्वापक = Norcotic (जो नींद और बेहोशी उत्पन्न करते हैं)





© NCERT not to be republished

को कभी-कभी अहिफेनी (ओपिएट्स) भी कहा जाता है; क्योंकि यह पोस्त (ओपियम पौपी) से प्राप्त होते हैं।

यह पीड़ाहारी, मुख्यत: शल्यक्रिया (ऑपरेशन) के बाद होने वाली पीड़ा, हृदय शूल, अंतिम अवस्था के कैंसर की पीड़ा और प्रसव पीड़ा में आराम देने के लिए प्रयुक्त किए जाते हैं।

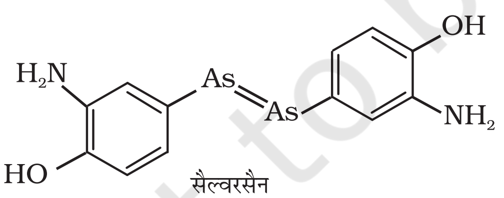
### 16.3.4 प्रतिसूक्ष्मजैविक

मनुष्यों तथा जीवों में रोग विभिन्न सूक्ष्मजीवों, जैसे—जीवाणु, वायरस, कवक और अन्य परजीवियों द्वारा उत्पन्न हो सकते हैं। प्रतिसूक्ष्मजैविकों की प्रवृत्ति चयनित करके जीवाणु (प्रतिजीवाणु), कवक (प्रतिकवक), वायरस (प्रतिवायरस), या परजीवियों (प्रतिपरजीवी) का विनाश करने की / वृद्धि रोकने की अथवा सूक्ष्मजीवियों के परजीवी प्रभाव को रोकने की होती है। प्रतिजैविक (एन्टिबॉयोटिक), प्रतिरोधी और संक्रमणहारी प्रतिसूक्ष्मजैविक औषधियाँ होती हैं।

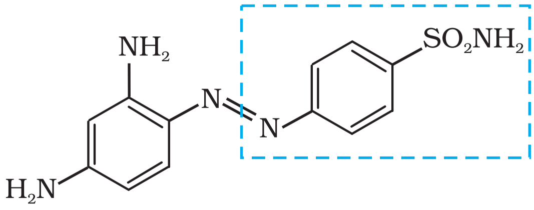
**(क) प्रतिजैविक (एन्टिबॉयोटिक)**

प्रतिजैविक औषध मानव तथा जीवों के लिए कम विषैली होने के कारण संक्रमण में उपचार के लिए प्रयुक्त की जाती हैं। प्रारंभ में प्रतिजैविकों को सूक्ष्मजीवों (जीवाणु, कवक तथा फफूँदी) द्वारा उत्पन्न ऐसे रसायनों के वर्ग में रखा गया था जो अन्य सूक्ष्मजीवों की वृद्धि को रोकते हैं अथवा उनका पूर्णत: विनाश करते हैं। संश्लेषण विधियों के विकास ने कुछ ऐसे रसायनों के संश्लेषण में सहायता दी है जिनकी खोज मूलत: सूक्ष्मजीवों के उत्पाद की तरह हुई थी। इसके अतिरिक्त कुछ पूर्णत: संश्लेषित यौगिक भी प्रतिजीवाणु होते हैं, इसलिए, प्रतिजैविक की परिभाषा अब बदल गई है। अब प्रतिजैविक, पूर्ण अथवा आंशिक रूप से रासायनिक संश्लेषण द्वारा प्राप्त उन पदार्थों को कहा जाता है जो कम सांद्रता में सूक्ष्मजीवों के उपापचयी प्रक्रमों में अवरोध उत्पन्न करके उनकी वृद्धि को रोकते हैं अथवा उनका विनाश करते हैं।

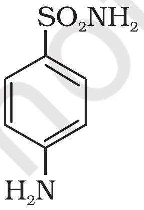
उन्नीसवीं सदी में ऐसे रसायनों की खोज प्रारंभ हुई जो आक्रमणकारी जीवों पर तो प्रतिकूल असर डालें; परंतु परपोषी (होस्ट) पर नहीं। जर्मन जीवविज्ञानी *पॉल एर्लिश* इस धारणा के प्रवर्तक थे। उन्होंने सिफलिस के इलाज के लिए कम विषैले पदार्थ तैयार करने के उद्देश्य से आर्सेनिक आधारित संरचनाओं की जाँच की। उन्होंने औषध **आर्सफेनेमीन** बनाई जिसे **सैल्वरसैन** के नाम से जाना जाता है। *पॉल एर्लिश* को इस खोज के लिए 1908 में चिकित्सा विज्ञान का नोबेल पुरस्कार प्राप्त हुआ। यह सिफलिस के उपचार के लिए खोजा गया प्रथम प्रभावी उपचार था। यद्यपि सैल्वरसैन मानव के लिए विषैली होती है परंतु इसका



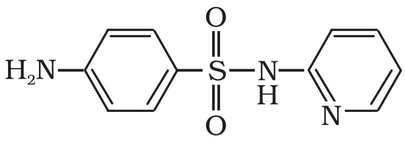
सैल्वरसैन



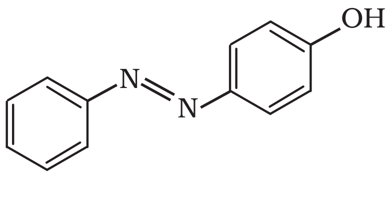
प्रॉन्टोसिल



सल्फैनिलऐमाइड



सल्फापिरिडीन



एज़ोरंजक

© NCERT not to be republished

प्रभाव स्पाइरोकीट जीवाणु पर, जो कि सिफलिस उत्पन्न करता है, मनुष्यों की अपेक्षा कहीं अधिक होता है। इसी समय एर्लिश एज़ोरंजकों पर भी कार्य कर रहे थे। उन्होंने देखा कि सैल्वरसैन और एज़ोरंजकों की संरचना में समानता है। आर्सफेनेमीन में उपस्थित –As = As– बंध एज़ोरंजकों में उपस्थित –N = N– बंध से इस मायने में मिलता-जुलता है कि इसमें नाइट्रोजन के स्थान पर आर्सेनिक उपस्थित है। उन्होंने यह भी देखा कि रंजक ऊतकों को चयनित रूप से रँगते हैं। अतः एर्लिश ने ऐसे यौगिकों की खोज प्रारंभ की जो संरचना में एज़ोरंजकों से मिलते हों और जीवाणुओं पर चयनित रूप से बंधित हों। सन् 1932 में उन्हें प्रथम प्रभावी प्रतिजीवाणु, **प्रॉन्टोसिल**, को बनाने में सफलता प्राप्त हुई जो कि संरचना में सैल्वरसैन से मिलता है। जल्दी ही यह खोज लिया गया कि शरीर में प्रॉन्टोसिल एक यौगिक **सल्फैनिल ऐमाइड** में बदल जाती है जो वास्तविक असरकारक यौगिक है। इस प्रकार सल्फा औषधों की खोज हुई। कई सल्फोनैमाइड अनुरूप संश्लेषित किए गए। इनमें से एक अत्यधिक प्रभावकारी है–सल्फापिरिडीन।

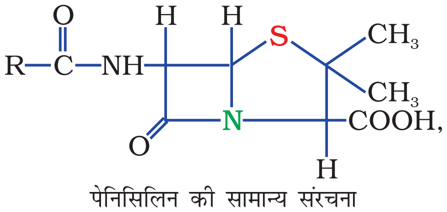
*एच. डब्ल्यू. फ्लोरी एवं एलेक्ज़ेन्डर फ्लेमिंग ने 1945 में स्वतंत्र रूप से पेनिसिलिन के विकास के लिए संयुक्त रूप से नोबेल पुरस्कार प्राप्त किया।*

सल्फोनैमाइडों की सफलता के उपरांत भी प्रतिजीवाणु चिकित्सा में वास्तविक क्रांति 1929 में एलेक्ज़ेन्डर फ्लेमिंग की पेनिसिलियम कवक में प्रतिजीवाणु खोज से प्रारंभ हुई। पृथक्करण और शोधन करके चिकित्सीय परीक्षण के लिए पर्याप्त मात्रा में पदार्थ एकत्र करने में तेरह वर्ष लगे।

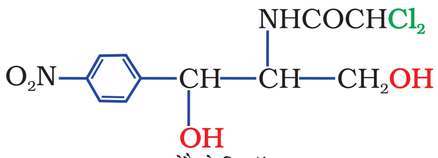
प्रतिजीवाणुओं का सूक्ष्मजीवों पर नाशक (साइडल) अथवा निरोधक (स्टैटिक) प्रभाव होता है। दोनों प्रकार के प्रतिजीवाणुओं के कुछ उदाहरण निम्नलिखित हैं–

| **जीवाणुनाशी** | **जीवाणु निरोधी** |
|---|---|
| पेनिसिलिन | एरिथ्रोमाइसिन |
| ऐमीनोग्लाइकोसाइड | टेट्रासाइक्लीन |
| ऑफ्लोक्सासिन | क्लोरैम्फेनिकॉल |

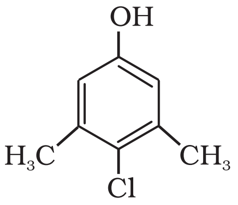
जीवाणु अथवा अन्य सूक्ष्मजीवियों के उस परास (रेंज) को जिस पर किसी प्रतिजीवाणु का प्रभाव होता है, उस प्रतिजीवाणु के क्रिया स्पेक्ट्रम की तरह अभिव्यक्त करते हैं। जो प्रतिजीवाणु ग्रैम-ग्राही (ग्रैम पॉज़िटिव) और ग्रैम-अग्राही (ग्रैम नेगेटिव) दोनों प्रकार के जीवाणुओं के विस्तृत परास का विनाश करते हैं, अथवा निरोध करते हैं, **विस्तृत स्पेक्ट्रम (ब्राड स्पेक्ट्रम) प्रतिजीवाणु** कहलाते हैं। जो प्रधानतः ग्रैम-ग्राही अथवा ग्रैम-अग्राही जीवाणुओं के विरुद्ध प्रभावी होते हैं वे **संकीर्ण स्पेक्ट्रम (नैरोस्पेट्रम)** प्रतिजीवाणु हैं। यदि केवल एक जीव अथवा रोग पर प्रभावी हों तो उनका उल्लेख **सीमित स्पेक्ट्रम** प्रतिजीवाणु की तरह होता है। पेनिसिलिन-जी का स्पेक्ट्रम संकीर्ण होता है। ऐम्पिसिलिन और ऐमोक्सिसिलिन, पेनिसिलिन के संश्लिष्ट रूपांतर हैं। इनका स्पेक्ट्रम विस्तृत है। पेनिसिलिन देने से पूर्व रोगी की पेनिसिलिन के प्रति संवेदनशीलता (ऐलर्जी) का परीक्षण करना अति आवश्यक होता है। भारतवर्ष में पेनिसिलिन का उत्पादन पिम्परी में हिन्दुस्तान ऐंटीबॉयोटिक्स द्वारा तथा निजी औद्योगिक क्षेत्र में होता है।



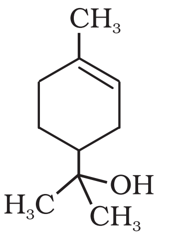
पेनिसिलिन की सामान्य संरचना



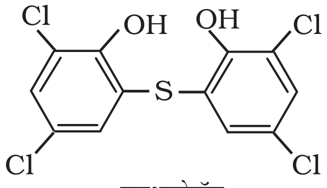
क्लोरैम्फेनिकॉल




क्लोरोज़ाइलिनॉल




टर्पीनिऑल




बाइथायोनॉल

*क्लोरैम्फेनिकॉल* जो 1947 में पृथक किया गया एक विस्तृत स्पेक्ट्रम वाला प्रतिजीवाणु है। यह जठरांत्र क्षेत्र में अतिशीघ्र अवशोषित हो जाता है। अत: इसे टाइफाइड, पेचिश, तीव्र ज्वर, कुछ मूत्र संक्रमणों, तानिका-शोथ (मेनिनजाइट्इस) तथा न्यूमोनिया जैसे रोगों में खिलाया जाता है। *वेंकोमाइसिन* और *ऑफ्लोक्सासिन* अन्य महत्वपूर्ण विस्तृत स्पेक्ट्रम प्रतिजीवाणु हैं। प्रतिजीवाणु *डिसिडैजिरिन* को कैंसर कोशिकाओं के कुछ प्रभेदों के प्रति अविषालु माना जाता है।

### (ख) पूतिरोधी तथा विसंक्रामी (रोगाणुनाशी)

पूतिरोधी तथा विसंक्रामी भी ऐसे रसायन होते हैं जो या तो सूक्ष्मजीवों का विनाश करते हैं अथवा उनकी वृद्धि को रोकते हैं।

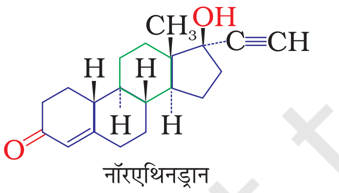
**पूतिरोधियों** को सजीव ऊतकों, जैसे – घाव, चोट, व्रण (अल्सर) और रोगग्रस्त त्वचा की सतह पर लगाया जाता है। **फ़्यूरासिन** (Furacine) **सोफ्रामाइसिन** (Soframicine) इत्यादि इनके उदाहरण हैं। इन्हें प्रतिजीवाणुओं की तरह खाया नहीं जाता। साधारणत: प्रयुक्त किया जाने वाला पूतिरोधी डेटॉल (Dettol) **क्लोरोज़ाइलिनॉल** (Chloroxylenol) तथा **टर्पीनिऑल** (Terpineol) का मिश्रण होता है। बाइथायोनॉल (Bithionol) को साबुन में पूतिरोधी गुणधर्म प्रदान करने के लिए मिलाया जाता है (यौगिक को बाइथायानैल भी कहते हैं)। आयोडीन एक प्रबल पूतिरोधी है। इसका ऐल्कोहॉल-जल मिश्रण में 2-3 प्रतिशत घोल **आयोडीन का टिंक्चर** कहलाता है। इसे घाव पर लगाते हैं। **आयोडोफ़ार्म** भी घावों पर पूतिरोधी की तरह प्रयुक्त किया जाता है। बोरिक अम्ल का तनु जलीय विलयन आँखों के लिए दुर्बल पूतिरोधी होता है।

**विसंक्रामियों** (डिसइन्फेक्टेंट) का प्रयोग निर्जीव वस्तुओं, जैसे – फ़र्श, नालियों और यंत्रों इत्यादि पर किया जाता है। सांद्रता परिवर्तन से वही पदार्थ पूतिरोधी अथवा विसंक्रामी का कार्य कर सकता है। उदाहरण के लिए फ़ीनॉल का 0.2 प्रतिशत विलयन पूतिरोधी होता है जबकि इसका एक प्रतिशत विलयन विसंक्रामी होता है।

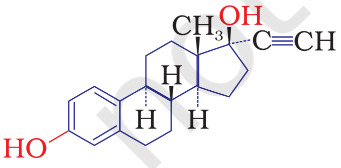
क्लोरीन की 0.2 से 0.4 भाग प्रति दस लाख भाग (ppm, parts per million) जल में सांद्रता तथा अत्यधिक कम सांद्रता में सल्फरडाइऑक्साइड विसंक्रामी का कार्य करती है।

## 16.3.5 प्रतिजननक्षमता औषध

प्रतिजीवाणु क्रांति ने मनुष्य को दीर्घ एवं स्वस्थ जीवन प्रदान किया है। जीवन की संभावना लगभग दुगुनी हो गई है। अधिक जनसंख्या ने भोजन, संसाधन, पर्यावरण तथा बेरोज़गारी इत्यादि विषयों से संबंधित अनेक समस्याएं उत्पन्न की हैं। इन समस्याओं पर नियंत्रण के लिए जनसंख्या नियंत्रण की आवश्यकता है। इसने परिवार नियोजन की धारणा को प्रोत्साहन दिया है। प्रतिजननक्षमता औषध इस दिशा में उपयोगी हैं। जनन नियंत्रण गोलियों में आवश्यक रूप से संश्लिष्ट एस्ट्रोजन एवं प्रोजेस्टेरोन व्युत्पन्नों का मिश्रण होता है। दोनों ही यौगिक हार्मोन होते हैं। यह ज्ञात है कि प्रोजेस्टेरोन अंडोत्सर्ग को निरोधित करता है। संश्लेषित प्रोजेस्टेरोन व्युत्पन्न प्राकृतिक प्रोजेस्टेरोन से अधिक प्रभावशाली होते हैं। **नॉरएथिनड्रान** संश्लिष्ट प्रोजेस्टेरोन व्युत्पन्न का एक उदाहरण है जो व्यापक रूप से जनन नियंत्रण गोलियों में प्रयुक्त होता है। **एथाइनिलएस्ट्राडाइऑल (नोवएस्ट्रॉल)** एक एस्ट्रोजन व्युत्पन्न है जो प्रोजेस्टेरोन व्युत्पन्न के साथ जनन नियंत्रण गोलियों में प्रयुक्त होता है।




नॉरएथिनड्रान




एथाइनिलएस्ट्राडाइऑल

© NCERT not to be republished

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**16.1** अनिद्राग्रस्त रोगियों को चिकित्सक नींद लाने वाली गोलियाँ लेने का परामर्श देते हैं, परंतु बिना चिकित्सक से परामर्श लिए इनकी खुराक लेना उचित क्यों नहीं है?

**16.2** किस वर्गीकरण के आधार पर वक्तव्य, 'रैनिटिडीन प्रति-अम्ल है', दिया गया है?

## 16.4 भोजन में रसायन

खाद्य पदार्थों में रसायन मिलाने के कारण हैं – (क) उनका परिरक्षण, (ख) आकर्षण बढ़ाना तथा (ग) पौष्टिक गुणवत्ता में संवर्धन करना।

खाद्य पदार्थों में मिलाए जाने वाले खाद्य योज्यों के प्रमुख वर्ग निम्नलिखित हैं-

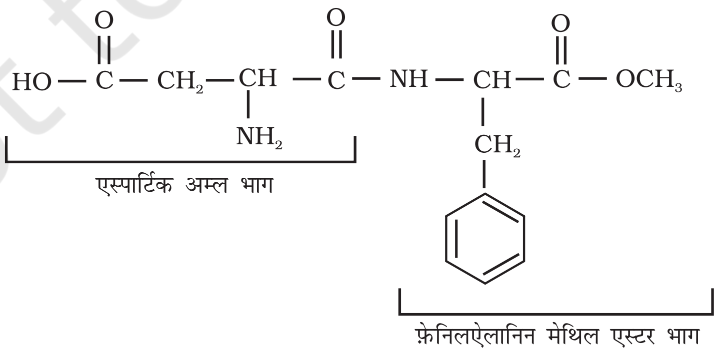
(i) खाद्य रंजक
(ii) सुरुचिक एवं मधुरक
(iii) वसा इमल्सीकारक तथा स्थायीकारक
(iv) आटा सुधारक – बासीपन रोकने वाले तथा विरंजक
(v) प्रतिऑक्सीकारक
(vi) परिरक्षक
(vii) पोषणज संपूरक जैसे खनिज, विटामिन तथा ऐमीनो अम्ल

वर्ग (vii) के अतिरिक्त किसी भी योज्य (additive) का पोषणज महत्त्व नहीं है। इन्हें या तो भंडारित खाद्य पदार्थ की सुरक्षा अवधि बढ़ाने अथवा शोभा बढ़ाने के उद्देश्य से मिलाया जाता है। इस खंड में हम केवल मधुरकों और परिरक्षकों की विवेचना करेंगे।

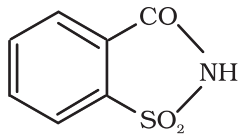
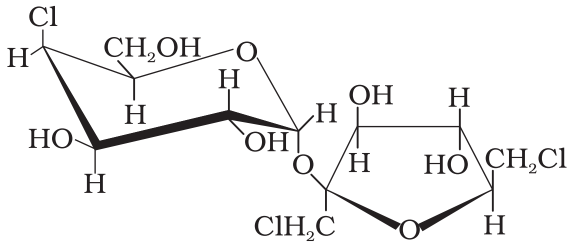
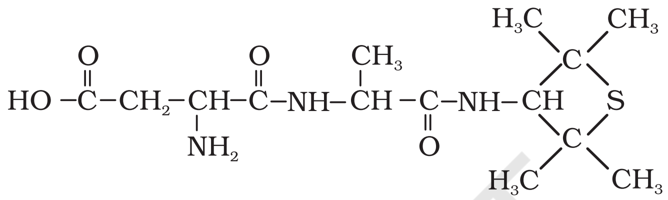
### 16.4.1 कृत्रिम मधुरक

प्राकृत मधुरक जैसे– सूक्रोस, ग्रहण की गई कैलोरी बढ़ाते हैं; इसलिए बहुत से लोग कृत्रिम मधुरक प्रयोग करना अधिक पसंद करते हैं। ऑर्थोसल्फोबेन्जीमाइड, जिसे सैकरीन भी कहते हैं, प्रथम लोकप्रिय कृत्रिम मधुरक है। यह 1879 से खोज के समय से ही मधुरक की तरह प्रयोग में लाया जाता रहा है। यह सूक्रोस (Cane Sugar) से लगभग 550 गुना अधिक मीठी होती है। यह शरीर से अपरिवर्तित रूप में ही मूत्र के साथ उत्सर्जित हो जाती है। यह सेवन के पश्चात् पूर्णतः अक्रिय और अहानिकारक प्रतीत होती है। इसका प्रयोग मधुमेह के रोगियों एवं उन व्यक्तियों के लिए जिन्हें कैलोरी अंतर्ग्रहण पर नियंत्रण की आवश्यकता है, अत्यधिक महत्वपूर्ण है। बाज़ार में आमतौर पर बिकने वाले कुछ कृत्रिम मधुरक सारणी 16.1 में दिए गए हैं।

सारणी 16.1– कृत्रिम मधुरक

| कृत्रिम मधुरक | संरचनात्मक सूत्र | सूक्रोस की तुलना में माधुर्य मान |
|---|---|---|
| ऐस्पार्टेम |  | 100 |

© NCERT not to be republished

| | | |
|---|---|---|
| सैकरीन |  | 550 |
| सूक्रालोस |  | 600 |
| ऐलिटेम |  | 2000 |

**ऐस्पार्टेम** सबसे अधिक सफल और व्यापक रूप से उपयोग में आने वाला कृत्रिम मधुरक है। यह सूक्रोस के मुकाबले लगभग 100 गुना अधिक मीठा होता है। यह एस्पार्टिक अम्ल तथा फेनिलऐलानिन से बने डाइपेप्टाइड की मेथिल एस्टर है। इसका उपयोग केवल ठंडे खाद्य पदार्थों और पेय पदार्थों तक ही सीमित है; क्योंकि यह खाना पकाने के तापमान पर अस्थायी होता है।

**ऐलिटेम** अधिक प्रबल मधुरक है, यद्यपि यह ऐस्पार्टेम से अधिक स्थायी होता है, परंतु इसका प्रयोग करते समय मिठास नियंत्रित करना कठिन होता है।

**सूक्रालोस**, सूक्रोस का ट्राइक्लोरो व्युत्पन्न है। इसका रूप-रंग और स्वाद शर्करा जैसा होता है। यह खाना पकाने के तापमान पर स्थायी होता है। यह कैलोरी नहीं देता।

### 16.4.2 खाद्य परिरक्षक

खाद्य परिरक्षक खाद्य पदार्थों को सूक्ष्मजीवों की वृद्धि के कारण होने वाली खराबी से बचाते हैं। खाने का नमक, चीनी, वनस्पति तेल तथा सोडियम बेन्ज़ोएट, $C_6H_5COONa$ सामान्य रूप से उपयोग में आने वाले परिरक्षक हैं। सोडियम बेन्ज़ोएट सीमित मात्रा में प्रयोग में लाया जाता है तथा यह शरीर में उपापचयित हो जाता है। सॉर्बिक अम्ल तथा प्रोपेनॉइक अम्ल के लवण भी परिरक्षकों के रूप में प्रयुक्त होते हैं।

### 16.4.3 प्रतिऑक्सीकारक

यह महत्वपूर्ण और आवश्यक खाद्य योज्य होते हैं। यह खाद्य पदार्थ पर ऑक्सीजन की क्रिया धीमी करके खाद्य परिरक्षण में सहायता करते हैं। ऑक्सीजन के प्रति इनकी क्रिया उस खाद्य पदार्थ की अपेक्षा अधिक होती है, जिसका यह परिरक्षण करते हैं। ब्युटाइलेटेड हाइड्रॉक्सी टॉलुईन (BHT) और ब्यूटाइलेटेड हाइड्रॉक्सी ऐनिसोल (BHA) दो ऐसे प्रतिऑक्सीकारक हैं। मक्खन में BHA मिलाने के बाद इसके सुरक्षित भण्डारण का समय महीनों से बढ़कर वर्षों तक पहुँच जाता है।

कभी-कभी अधिक प्रभावी बनाने के लिए BHT और BHA के साथ साइट्रिक अम्ल भी मिलाया जाता है।

सल्फर डाइऑक्साइड और सल्फाइट अंगूरी शराब, बियर, शर्करा चाशनी, छिले-कटे अथवा सूखे फल और सब्जियों के परिरक्षण के लिए उपयोगी प्रतिऑक्सीकारक हैं।

© NCERT not to be republished

## पाठ्यनिहित प्रश्न

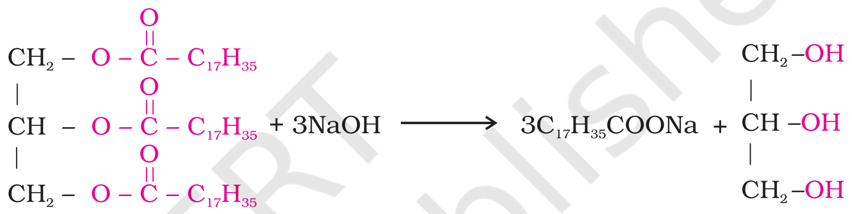
**16.3** हमें कृत्रिम मधुरकों की आवश्यकता क्यों पड़ती है?

## 16.5 शोधन अभिकर्मक

इस खंड में हम **अपमार्जकों** के विषय में जानेंगे। दो प्रकार के अपमार्जक शोधन अभिकर्मक की तरह प्रयुक्त होते हैं। यह साबुन और संश्लेषित अपमार्जक हैं। यह जल के शोधन गुण को सुधारते हैं। यह वसा के निष्कासन में सहायता करते हैं जो कि कपड़ों और त्वचा के साथ दूसरे पदार्थों को चिपका देती है।

### 16.5.1 साबुन

साबुन बहुत पुराने अपमार्जक हैं। सफ़ाई के लिए प्रयोग में आने वाले साबुन दीर्घ शृंखला वाले वसा-अम्लों, जैसे कि स्टिऐरिक, ओलीक तथा पामिटिक अम्लों के सोडियम अथवा पोटैशियम लवण होते हैं। सोडियम लवण वाले साबुन वसा को (वसा अम्लों की ग्लिसरिल एस्टर) सोडियम हाइड्रॉक्साइड के जलीय विलयन के साथ गर्म करके बनाए जाते हैं। इस अभिक्रिया को **साबुनीकरण** कहते हैं।



स्टिऐरिक अम्ल की ग्लिसरिल एस्टर (वसा) | सोडियम हाइड्रॉक्साइड | सोडियम स्टिऐरेट | ग्लिसरॉल (या ग्लिसरीन)

इस अभिक्रिया में वसा अम्लों की एस्टर जल-अपघटित हो जाती है और प्राप्त हुआ साबुन कोलॉइडी अवस्था में रहता है। इसे विलयन में सोडियम क्लोराइड डालकर अवक्षेपित कर लिया जाता है। साबुन निकाल लेने के पश्चात ग्लिसरॉल बचे हुए विलयन में रह जाता है जिसे प्रभाजी आसवन के द्वारा प्राप्त किया जा सकता है। केवल सोडियम और पोटैशियम साबुन ही पानी में घुलनशील होते हैं और सफ़ाई के लिए प्रयुक्त होते हैं। सामान्यत: सोडियम साबुनों की तुलना में पोटैशियम साबुन त्वचा के लिए कोमल होते हैं। इन्हें सोडियम हाइड्रॉक्साइड के स्थान पर पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड का विलयन प्रयोग करके बनाया जा सकता है।

**साबुन के प्रकार**

बुनियादी तौर से साबुन वसा अथवा तेल को उपयुक्त घुलनशील हाइड्रॉक्साइड के साथ उबाल कर बनाए जाते हैं। अलग-अलग कच्चा माल उपयोग करके भिन्नता लाई जाती है।

*प्रसाधन साबुन* उत्तम प्रकार के वसा एवं तेलों से बनाए जाते हैं तथा क्षार के आधिक्य को निकालने का ध्यान रखा जाता है। इन्हें अधिक आकर्षक बनाने के लिए रंग और सुगंध डाले जाते हैं।

*पानी में तैरने वाले साबुन* बनाने के लिए उनके कड़ा होने से पहले वायु के छोटे बुलबुले विस्पंदित किए जाते हैं।

*पारदर्शी साबुन*, साबुन को एथेनॉल में घोलकर और फिर विलायक के आधिक्य को वाष्पित करके बनाए जाते हैं।

*औषध साबुनों* में औषधीय गुण वाले पदार्थ डाले जाते हैं। कुछ साबुनों में गंधहारक पदार्थ डाले जाते हैं। *दाढ़ी बनाने के साबुन* को जल्दी सूखने से बचाने के लिए इनमें ग्लिसरॉल होता है। इन्हें बनाते समय रोज़िन नामक गोंद डाली जाती है। इससे सोडियम रोज़िनेट बनता है, जो

© NCERT not to be republished

अच्छी तरह झाग बनाता है। *धुलाई के साबुनों* में सोडियम रोज़िनेट, सोडियम सिलिकेट, बोरेक्स और सोडियम कार्बोनेट जैसे पूरक डाले जाते हैं।

साबुन की छीलन बनाने के लिए पिघले हुए साबुन की परत ठंडे सिलिंडर पर चढ़ाकर उसे टूटे हुए टुकड़ों में खुरच लिया जाता है। *दानेदार साबुन* सूखे हुए छोटे-छोटे साबुन के बुलबुले होते हैं। *साबुन के पाउडर* तथा *मार्जन साबुनों* में कुछ साबुन, मार्जक (अपघर्षी) जैसे कि झामक चूर्ण (powdered pumice) या बारीक रेत तथा सोडियम कार्बोनेट और ट्राइसोडियम फ़ॉसफ़ेट जैसे बिल्डर होते हैं। बिल्डर साबुन की क्रियाशीलता बढ़ाते हैं। साबुन की शोधन क्रिया की विवेचना एकक 5 में की जा चुकी है।

### *साबुन कठोर जल में कार्य क्यों नहीं करते?*

कठोर जल में कैल्सियम तथा मैग्नीशियम के आयन होते हैं। यह आयन सोडियम अथवा पोटैशियम साबुन को कठोर जल में घोलने पर क्रमशः अघुलनशील कैल्सियम और मैग्नीशियम साबुन में परिवर्तित कर देते हैं।

$$2C_{17}H_{35}COONa + CaCl_2 \longrightarrow 2NaCl + (C_{17}H_{35}COO)_2Ca$$

साबुन — कैल्सियम क्लोराइड (कठोर जल में) — सोडियम साबुन — अघुलनशील कैल्सियम स्टिऐरेट (कैल्सियम साबुन)

यह अघुलनशील साबुन मलफेन (Scum) की तरह पानी से अलग हो जाते हैं और शोधन अभिकर्मक के कार्य के लिए बेकार होते हैं। वास्तव में यह अच्छी धुलाई में रुकावट डालते हैं; क्योंकि यह अवक्षेप कपड़ों के रेशों पर चिपचिपे पदार्थ की तरह चिपक जाता है। कठोर जल से धुले बाल इस चिपचिपे पदार्थ के कारण कांतिहीन लगते हैं। कठोर जल और साबुन से धुले कपड़ों में इस चिपचिपे पदार्थ के कारण रंजक एक समान रूप से अवशोषित नहीं होता।

## 16.5.2 संश्लिष्ट अपमार्जक

संश्लिष्ट अपमार्जक वह शोधन अभिकर्मक हैं जिनमें साबुन के सभी गुण होते हैं, परंतु जो वास्तव में साबुन नहीं होते। यह मृदु एवं कठोर, दोनों प्रकार के जल में उपयोग किए जा सकते हैं, क्योंकि यह कठोर जल में भी झाग बनाते हैं। कुछ अपमार्जक तो बर्फ़ीले जल में भी झाग देते हैं।

संश्लिष्ट अपमार्जकों को तीन वर्गों में बाँटा गया है–

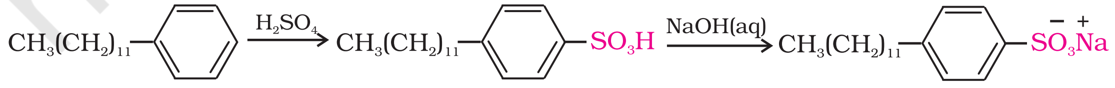
(i) ऋणायनी (ii) धनायनी तथा (iii) अनायनिक

### (i) ऋणायनी अपमार्जक

ऋणायनी अपमार्जक लंबी श्रृंखला वाले ऐल्कोहॉलों अथवा हाइड्रोकार्बनों के सल्फोनेटित व्युत्पन्न होते हैं। दीर्घ श्रृंखला वाली ऐल्कोहॉलों को सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल से अभिक्रिया कराने से ऐल्किल हाइड्रोजन सल्फेट बनते हैं जिन्हें क्षार से उदासीन करने पर ऋणायनी अपमार्जक बनते हैं। इसी प्रकार से ऐल्किल बेन्जीन सल्फ़ोनेट, ऐल्किलबेन्जीन सल्फ़ोनिक अम्लों को क्षार द्वारा उदासीन करने से प्राप्त होते हैं।

$$CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3(CH_2)_{10}CH_2OSO_3H \xrightarrow{NaOH(aq)} CH_3(CH_2)_{10}CH_2OS\overset{-}{O}_3\overset{+}{Na}$$

लॉराइल ऐल्कोहॉल — लॉराइल हाइड्रोजन सल्फेट — सोडियम लॉराइलसल्फेट (ऋणायनी अपमार्जक)



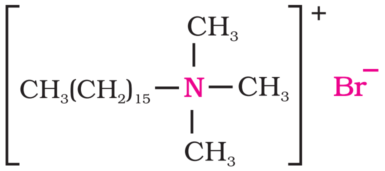

डोडेसिलबेन्जीन — डोडेसिलबेन्जीन सल्फोनिक अम्ल — सोडियम डोडेसिलबेन्जीन सल्फोनेट (ऋणायनी अपमार्जक)





© NCERT not to be republished

ऋणायनी अपमार्जकों में अणु का ऋणायनी भाग शोधन क्रिया में शामिल होता है। ऐल्किल बेन्ज़ीन सल्फ़ोनेटों के सोडियम लवण ऋणायनी अपमार्जकों के महत्त्वपूर्ण वर्ग हैं। यह अधिकतर घरेलू उपयोग में आते हैं। ऋणायनी अपमार्जक दंतमंजन में भी इस्तेमाल किए जाते हैं।



सेटिलट्राइमेथिल अमोनियम ब्रोमाइड

**(ii) धनायनी अपमार्जक**

धनायनी अपमार्जक एमीनों के ऐसीटेट, क्लोराइड या ब्रोमाइड ऋणायनों के साथ बने चतुष्क लवण होते हैं। इनमें धनायनी भाग में लंबी हाइड्रोकार्बन शृंखला होती है तथा नाइट्रोजन अणु पर एक धन आवेश होता है। अतः इन्हें धनायनी अपमार्जक कहते हैं। सेटिलट्राइमेथिल अमोनियम ब्रोमाइड एक प्रचलित धनायनी अपमार्जक है जो केश कंडीशनरों में डाला जाता है। धनायनी अपमार्जकों में जीवाणुनाशक गुण होते हैं तथा यह महँगे होते हैं। इसलिए इनके सीमित उपयोग हैं।

**(iii) अनायनिक अपमार्जक**

अनायनिक अपमार्जकों की संरचना में कोई आयन नहीं होता। एक ऐसा अपमार्जक स्टीऐरिक अम्ल तथा पॉलीएथिलीन ग्लाइकॉल की अभिक्रिया से बनता है।

$$\underset{\text{स्टीऐरिक अम्ल}}{CH_3(CH_2)_{16}COOH} + \underset{\text{पॉलीएथिलीन ग्लाइकॉल}}{HO(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{अनायनिक अपमार्जक}}{CH_3(CH_2)_{16}COO(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH}$$

बर्तन धोने के उपयोग में आने वाले द्रव अपमार्जक अनायनिक प्रकार के होते हैं। इस प्रकार के अपमार्जकों की शोधन क्रियाविधि भी वही होती है जो साबुनों की होती है। यह भी तेल तथा वसा को मिसेल बनाकर निष्काषित करते हैं।

संश्लेषित अपमार्जकों के उपयोग में प्रमुख समस्या यह उत्पन्न होती है कि यदि इनमें हाइड्रोकार्बन शृंखला अधिक शाखित हो तो जीवाणु इन्हें आसानी से निम्ननीकृत नहीं कर सकते। निम्ननीकरण धीमा होने के कारण यह एकत्र होते जाते हैं। अपमार्जक युक्त बहि:स्रावी नदी, तालाब इत्यादि में पहुँच जाते हैं। यह पानी में मल-जल प्रबंधन के बाद भी बने रहते हैं तथा नदी तालाब तथा झरनों में झाग उत्पन्न करते हैं तथा उनका पानी प्रदूषित हो जाता है।

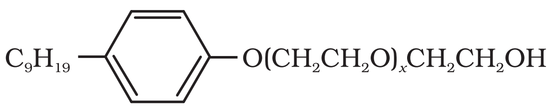
आजकल हाइड्रोकार्बन शृंखला में शाखन को नियंत्रित किया जाता है और इसे निम्नतम रखा जाता है। अशाखी शृंखलाएं सरलतापूर्वक जैव निम्ननीकृत हो सकती हैं, अतः प्रदूषण से बचाव हो जाता है।

## पाठ्यनिहित प्रश्न

**16.4** ग्लिसरिल ओलिएट तथा ग्लिसरिल पामिटेट से सोडियम साबुन बनाने के लिए रासायनिक समीकरण लिखिए। इनके संरचनात्मक सूत्र नीचे दिए गए हैं–

(i) $(C_{15}H_{31}COO)_3C_3H_5$ – ग्लिसरिल पामिटेट (ii) $(C_{17}H_{32}COO)_3C_3H_5$ – ग्लिसरिल ओलिएट

**16.5** निम्न प्रकार के अनायनिक अपमार्जक, द्रव अपमार्जकों, इमल्सीकारकों और क्लेदन कारकों (Wetting agents) में उपस्थित होते हैं। अणु में जलरागी तथा जलविरागी हिस्सों को दर्शाइए। अणु में उपस्थित प्रकार्यात्मक समूह की पहचान करिए।



($x$ = 5 to 10)

© NCERT not to be republished

## सारांश

रसायन आवश्यक रूप से मानवता की बेहतरी के लिए पदार्थों का अध्ययन एवं नए पदार्थों के विकास का अध्ययन है। **औषध** ऐसी रासायनिक कर्मक होती है जो मानव उपोपचय को प्रभावित करती हैं और रुग्णता से मुक्ति दिलाती हैं। यदि अनुशंसित मात्रा से अधिक मात्रा में ली जाएं तो इनका प्रभाव विषकारक हो सकता है। उपचार के लिए रसायनों का प्रयोग **रसायन चिकित्सा** कहलाता है। औषध साधारणतया जैव वृहदणुओं जैसे कार्बोहाइड्रेट, प्रोटीन, लिपिड तथा न्यूक्लीक अम्लों से अन्योन्य क्रिया करती हैं। इन जैवअणुओं को **औषध-लक्ष्य** कहते हैं। औषध विशेष लक्ष्यों से अन्योन्यक्रिया के लिए अभिकल्पित की जाती हैं जिससे इनके द्वारा दूसरे लक्ष्यों पर पार्श्व-प्रभाव की संभावना न्यूनतम हो। इससे पार्श्व प्रभाव (Side effect) न्यूनतम हो जाता है तथा औषध का प्रभाव स्थानीकृत रहता है। औषध रसायन सूक्ष्म जीवियों के रोकथाम/विनाश, विभिन्न संक्रामक रोगों से शरीर की सुरक्षा, मानसिक तनाव इत्यादि से मुक्ति पर केंद्रित होता है। इस प्रकार से पीड़ाहारी, प्रतिजैविक, पूतिरोधी, संक्रमणहारी, प्रतिअम्ल तथा प्रशांतक औषध विशेष उद्देश्य के लिए प्रयुक्त होती हैं। जनसंख्या नियंत्रण के लिए प्रतिजनन क्षमता औषध भी हमारे जीवन में प्रमुख हो गई हैं।

खाद्य योज्य, जैसे– **परिरक्षक, मधुरक, सुरुचिकर, प्रतिऑक्सीकारक, खाद्य रंजक** तथा **पोषणज संपूरक** भोज्य पदार्थों को आकर्षक और रुचिकर बनाने एवं पोषणज महत्व बढ़ाने के लिए मिलाए जाते हैं। परिरक्षकों को सूक्ष्म जीवों की वृद्धि रोकने के लिए मिलाया जाता है। संश्लेशित मधुरक उन लोगों के द्वारा प्रयोग में लाए जाते हैं; जिन्हें कैलोरी अंतर्ग्रहण पर नियंत्रण की आवश्यकता है या जो मधुमेह से पीड़ित हैं और सूक्रोस खाने से बचना चाहते हैं।

आजकल **अपमार्जक** बहुत प्रचलित हैं एवं उन्हें साबुन की अपेक्षा अधिक वरीयता दी जाती है; क्योंकि वह कठोर जल में भी कार्य करते हैं। संश्लेषित अपमार्जकों को तीन प्रमुख वर्गों में बाँटा जा सकता है– **ऋणायनी**, **धनआयनी** और **अनायनिक** और प्रत्येक वर्ग के विशिष्ट उपयोग होते हैं। सीधी हाइड्रोकार्बन शृंखला वाले अपमार्जकों को शाखित-शृंखला वाले अपमार्जकों की अपेक्षा वरीयता दी जाती है; क्योंकि बाद वाले **जैव-निम्ननीकृत** नहीं होते एवं **पर्यावरण प्रदूषित** करते हैं।

## अभ्यास

**16.1** हमें औषधों को विभिन्न प्रकार से वर्गीकृत करने की आवश्यकता क्यों है ?

**16.2** औषध रसायन के पारिभाषिक शब्द, लक्ष्य-अणु अथवा औषध-लक्ष्य को समझाइए।

**16.3** उन वृहदअणुओं के नाम लिखिए जिन्हें औषध-लक्ष्य चुना जाता है।

**16.4** बिना डॉक्टर से परामर्श लिए दवाइयाँ क्यों नहीं लेनी चाहिए?

**16.5** 'रसायन चिकित्सा' शब्द की परिभाषा दीजिए।

**16.6** एन्जाइम की सतह पर औषध को थामने के लिए कौन से बल कार्य करते हैं?

**16.7** प्रतिअम्ल एवं प्रति-एलर्जी औषध हिस्टैमिन के कार्य में बाधा डालती हैं परंतु यह एक-दूसरे के कार्य में बाधक क्यों नहीं होतीं?

**16.8** नॉरएड्रिनेलिन का कम स्तर अवसाद का कारण होता है। इस समस्या के निदान के लिए किस प्रकार की औषध की आवश्यकता होती है? दो औषधों के नाम लिखिए।

**16.9** 'वृहद-स्पेक्ट्रम जीवाणुनाशी' शब्द से आप क्या समझते हैं? समझाइए।

**16.10** पूतिरोधी तथा संक्रमणहारी किस प्रकार से भिन्न हैं? प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए।

**16.11** सिमेटिडीन तथा रैनिटिडीन सोडियम हाइड्रोजनकार्बोनेट अथवा मैग्नीशियम या ऐलुमिनियम हाइड्रॉक्साइड की तुलना में श्रेष्ठ प्रति अम्ल क्यों हैं?

**16.12** एक ऐसे पदार्थ का उदाहरण दीजिए जिसे पूतिरोधी तथा संक्रमणहारी, दोनों प्रकार से प्रयोग किया जा सकता है।



© NCERT not to be republished

**16.13** डेटॉल के प्रमुख संघटक कौन से हैं?

**16.14** आयोडीन का टिंक्चर क्या होता है? इसके क्या उपयोग हैं?

**16.15** खाद्य पदार्थ परिरक्षक क्या होते हैं?

**16.16** एस्पार्टेम का प्रयोग केवल ठंडे खाद्य एवं पेय पदार्थों तक सीमित क्यों हैं?

**16.17** कृत्रिम मधुरक क्या हैं? दो उदाहरण दीजिए।

**16.18** मधुमेह के रोगियों के लिए मिठाई बनाने के लिए उपयोग में लाए जाने वाले मधुरकों के क्या नाम है?

**16.19** ऐलिटेम को कृत्रिम मधुरक की तरह उपयोग में लाने पर क्या समस्याएं होती हैं?

**16.20** साबुनों की अपेक्षा संश्लेषित अपमार्जक किस प्रकार से श्रेष्ठ हैं?

**16.21** निम्नलिखित शब्दों को उपयुक्त उदाहरणों द्वारा समझाइए–

(क) धनात्मक अपमार्जक (ख) ऋणात्मक अपमार्जक (ग) अनायनिक अपमार्जक

**16.22** जैव-निम्ननीकृत होने वाले और जैव-निम्ननीकृत न होने वाले अपमार्जक क्या हैं? प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए।

**16.23** साबुन कठोर जल में कार्य क्यों नहीं करता?

**16.24** क्या आप साबुन तथा संश्लेषित अपमार्जकों का प्रयोग जल की कठोरता जानने के लिए कर सकते हैं?

**16.25** साबुन की शोधन क्रिया समझाइए।

**16.26** यदि जल में कैल्सियम हाइड्रोजनकार्बोनेट घुला हो तो आप कपड़े धोने के लिए साबुन एवं संश्लेषित अपमार्जकों में से किसका प्रयोग करेंगे?

**16.27** निम्नलिखित यौगिकों में जलरागी एवं जलविरागी भाग दर्शाइए।

(क) $CH_3(CH_2)_{10}CH_2OS\overset{-}{O}_3\overset{+}{N}a$

(ख) $CH_3(CH_2)_{15}\overset{+}{N}(CH_3)_3\overset{-}{B}r$

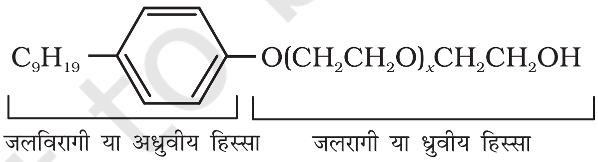
(ग) $CH_3(CH_2)_{16}COO(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$

## कुछ पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर

**16.1** अधिकतर औषध अनुशंसित मात्रा से अधिक मात्रा में लेने पर हानिकारक प्रभाव डालती हैं तथा विष का कार्य करती हैं इसलिए, औषध लेने से पहले किसी चिकित्सक से परामर्श अवश्य लेना चाहिए।

**16.2** यह वक्तव्य भेषजगुणविज्ञानीय आधार पर वर्गीकरण की ओर संकेत करता है, क्योंकि कोई भी औषध जो अम्ल के आधिक्य का प्रतिकार करेगी, प्रति अम्ल कहलाएगी।

**16.5**




© NCERT not to be republished

# कुछ अभ्यासार्थ प्रश्नों के उत्तर

## एकक 11

**11.1** (i) 2,2,4-ट्राइमेथिलपेन्टेन –3-ऑल (ii) 5-एथिलहेप्टेन –2, 4-डाइऑल

(iii) प्रोपेन –2,3-डाइऑल (iv) प्रोपेन –1,2,3,-ट्राइऑल

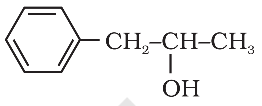
(v) 2- मेथिलफ़ीनॉल (vi) 4-मेथिलफ़ीनॉल

(vii) 2,5 – डाइमेथिलफ़ीनॉल (viii) 2,6-डाइमेथिलफ़ीनॉल

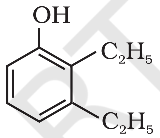
(ix) 1-मेथॉक्सी-2-मेथिलप्रोपेन (x) एथॉक्सीबेन्जीन

(xi) 1-फ़ीनॉक्सीहेप्टेन (xii) 2 –एथॉक्सीब्यूटेन

**11.2** (i) $CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_2-CH_3$

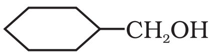
(ii) 

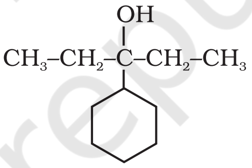
(iii) $HOCH_2-CH_2-C(OH)(CH_3)-CH_2-C(OH)(CH_3)-CH_3$

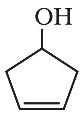
(iv) 

(v) $C_2H_5-O-CH_2-CH_2-CH_3$

(vi) $CH_3-CH(OC_2H_5)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

(vii) 

(viii) 

(ix) 

(x) $CH_3-CH_2-CH(CH_2Cl)-CH_2-CH_2-OH$

**11.3** (क) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$, पेन्टेन-1-ऑल

(ख) $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-OH$, 2-मेथिलब्यूटेन-1-ऑल

(ग) $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2OH$, 2,2-डाइमेथिलप्रोपेन-1-ऑल

(घ) $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_3$, पेन्टेन-3-ऑल

(ङ) $CH_3-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_3$, पेन्टेन-2-ऑल

(च) $CH_3-CH(CH_3)-CH(OH)-CH_3$, 3-मेथिलब्यूटेन-2-ऑल

(छ) $CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-OH$, 2-मेथिलब्यूटेन-2-ऑल

(ज) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2OH$, 3-मेथिलब्यूटेन-1-ऑल

© NCERT not to be republished

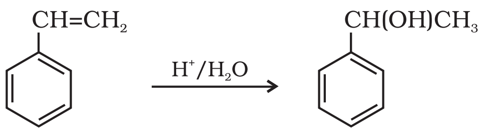
**11.4** प्रोपेनॉल में हाइड्रोजन आबंधन

**11.5** जल एवं ऐल्कोहॉल अणुओं के बीच आबंधन।

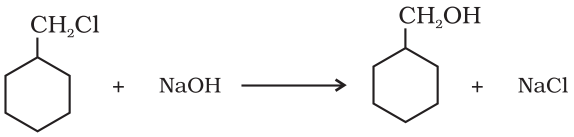
**11.8** o-नाइट्रोफ़ीनॉल अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंधन के कारण भाप में वाष्पशील है।

**11.12** **संकेत:** सल्फोनेशन के पश्चात नाभिकरागी प्रतिस्थापन करें।

**11.13** (i)



(ii)



(iii) $CH_3(CH_2)_4Cl + NaOH \longrightarrow CH_3(CH_2)_4OH + NaCl$

**11.14** (i) सोडियम तथा (ii) सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रिया

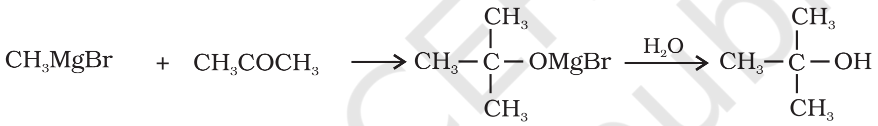
**11.15** नाइट्रो समूह की इलेक्ट्रॉन खींचने की प्रवृत्ति और मेथॉक्सी समूह की इलेक्ट्रॉन विमोचक प्रवृत्ति के कारण

**11.20** (i) प्रोपीन का जलयोजन

(ii) बेन्जिल क्लोराइड के –Cl का तनु NaOH के उपयोग द्वारा नाभिकरागी प्रतिस्थापन

(iii) $C_2H_5MgBr + HCHO \rightarrow C_2H_5CH_2OMgBr \xrightarrow{H_2O} C_2H_5CH_2OH$

(iv)



**11.23** (i) 1-एथॉक्सी-2-मेथिलप्रोपेन

(ii) 2-क्लोरो-1-मेथॉक्सीएथेन

(iii) 4-नाइट्रोऐनिसॉल

(iv) 1-मेथाक्सीप्रोपेन

(v) 1-एथाक्सी-4,4-डाइमेथिलसाइक्लोहेक्सेन

(vi) एथॉक्सीबेन्जीन

## एकक 12

**12.2** (i) 4-मेथिलपेन्टेनैल

(ii) 6-क्लोरो-4-एथिलहेक्सेन-3-ओन

(iii) ब्यूट-2-इनैल

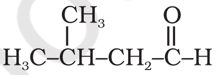
(iv) पेन्टेन-2,4-डाइओन

(v) 3,3,5-ट्राइमेथिलहेक्सेन-2-ओन

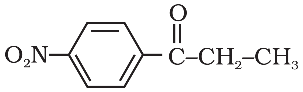
(vi) 3,3-डाइमेथिलब्यूटेनॉइक अम्ल

(vii) बेन्जीन –1,4-डाइकार्बेल्डिहाइड

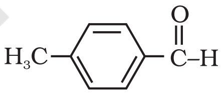
**12.3** (i)



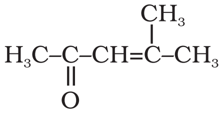
(ii)



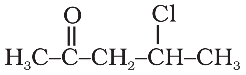
(iii)

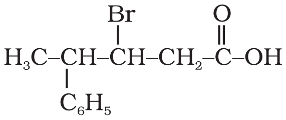


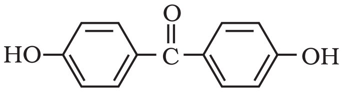
(iv)

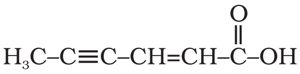


© NCERT not to be republished

(v) 

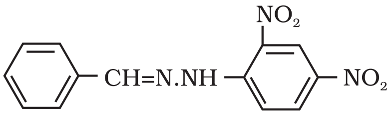
(vi) 

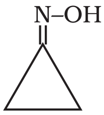
(vii) 

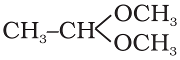
(viii) 

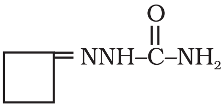
**12.4** (i) हेप्टेन-2-ओन (ii) 4-ब्रोमो-2-मेथिलहेक्सेनैल (iii) हेप्टेनैल

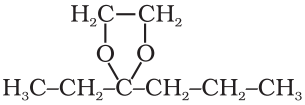
(iv) 3-फ़ेनिलप्रोप-2-ईनैल (v) साइक्लोपेन्टेनकार्बेल्डिहाइड (vi) डाइफ़ेनिलमेथेनोन

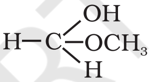
**12.5** (i) 

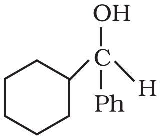
(ii) 

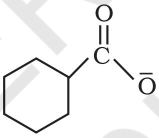
(iii) 

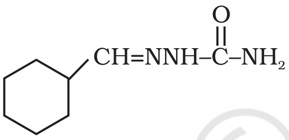
(iv) 

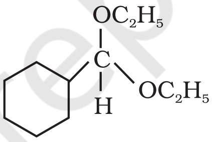
(v) 

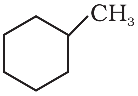
(vi) 

**12.6** (i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

**12.7** (ii), (v), (vi), (vii) – ऐल्डोल संघनन. (i), (iii), (ix) कैनिज़ारो अभिक्रिया (iv), (viii) कोई भी नहीं

**12.10** 2-एथिलबेन्जैल्डिहाइड (संरचना स्वयं लिखें)

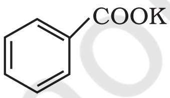
**12.11** (क) $CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_2CH_2CH_3$, ब्यूटिल ब्यूटेनोऐट

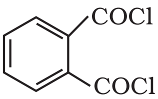
(ख) $CH_3CH_2CH_2\ COOH$ (ग) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$. समीकरण स्वयं लिखें

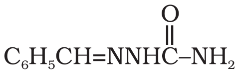
**12.12** (i) डाइ-*तृतीयक*-ब्यूटिल कीटोन < मेथिल *तृतीयक*-ब्यूटिल कीटोन < ऐसीटोन < एसिटैल्डिहाइड

(ii) $(CH_3)_2CHCOOH < CH_3CH_2CH_2COOH < CH_3CH(Br)CH_2COOH < CH_3CH_2CH(Br)COOH$

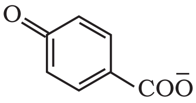
(iii) 4-मेथॉक्सीबेन्ज़ोइक अम्ल < बेन्ज़ोइक अम्ल < 4-नाइट्रोबेन्ज़ोइक अम्ल < 3,4-डाइनाइट्रोबेन्ज़ोइक अम्ल

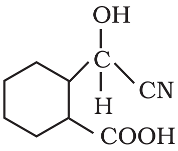
**12.17** (i) 

(ii) 

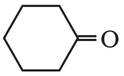
(iii) 

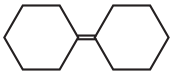
(iv) $C_6H_5COCl–AlCl_3$

(v) 

(vi) 

© NCERT not to be republished

(vii) $C_6H_5CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CHO$ + अन्य उत्पाद (viii) $CH_3CH(OH)CH_2COOC_2H_5$ (ix) 

(x) 1. $BH_3$; 2. $H_2O_2/\bar{O}H$; 3. PCC (xi) 

**12.19** यौगिक मेथिल कीटोन है और इसकी संरचना होगी- $CH_3COCH_2CH_2CH_3$

## एकक 13

**13.1** (i) 1-मेथिलएथिलऐमीन (ii) प्रोपेन-1-ऐमीन

(iii) N-मेथिल-2-मेथिलएथिलऐमीन (iv) 2-मेथिलप्रोपेन-2-ऐमीन

(v) N-मेथिलबेन्जेनेमीन या N-मेथिलऐनिलीन (vi) N-एथिल-N-मेथिलएथेनेमीन

(vii) 3-ब्रोमोऐनिलीन या 3-ब्रोमोबेन्जेनेमीन

**13.4** (i) $C_6H_5NH_2 < C_6H_5NHCH_3 < C_2H_5NH_2 < (C_2H_5)_2NH$

(ii) $C_6H_5NH_2 < C_6H_5N(CH_3)_2 < CH_3NH_2 < (C_2H_5)_2NH$

(iii) (a) *p* -नाइट्रोऐनिलीन < ऐनिलीन < p-टॉलूडील

(b) $C_6H_5NH_2 < C_6H_5NHCH_3 < C_6H_5CH_2NH_2$

(iv) $(C_2H_5)_3N > (C_2H_5)_2NH > C_2H_5NH_2 > NH_3$ (v) $(CH_3)_2NH < C_2H_5NH_2 < C_2H_5OH$

(vi) $C_6H_5NH_2 < (C_2H_5)_2NH < C_2H_5NH_2$

## एकक 15

**15.1** (i) बहुलक उच्च आण्विक द्रव्यमान वाला बृहदणु है जिसमें एकलक से व्युत्पित पुनरावृत्त संरचनात्मक इकाइयाँ पाई जाती है।

(iI) एकलक एक सरल अणु है जो बहुलकीकृत होने में सक्षम है और इससे संगत बहुलक बनता है।

**15.2** (i) प्राकृतिक बहुलक उच्च आण्विक द्रव्यमान वाले बृहदणु हैं और यह पादपों और जंतुओं में पाए जाते हैं। प्रोटीन और न्यूक्लीक अम्ल इसके उदाहरण हैं।

(ii) संश्लिष्ट बहुलक मानव निर्मित उच्च आण्विक द्रव्यमान वाले बृहदणु हैं। संश्लिष्ट प्लास्टिक, रेशे और रबर इसके अंतर्गत आते हैं। दो विशिष्ट उदाहरण पॉलिथीन और डेक्रॉन हैं।

**15.4** प्रकार्यात्मकता एकलक में आबंधी स्थितियों की संख्या है।

**15.5** एक अथवा अधिक एकलकों की सहसंयोजक बंधों द्वारा पुनरावृत्त संरचनात्मक इकाइयों के एक साथ श्रृंखलित होने से बनने वाले उच्च आण्विक द्रव्यमान वाले बहुलक बनने की प्रक्रिया बहुलकन है।

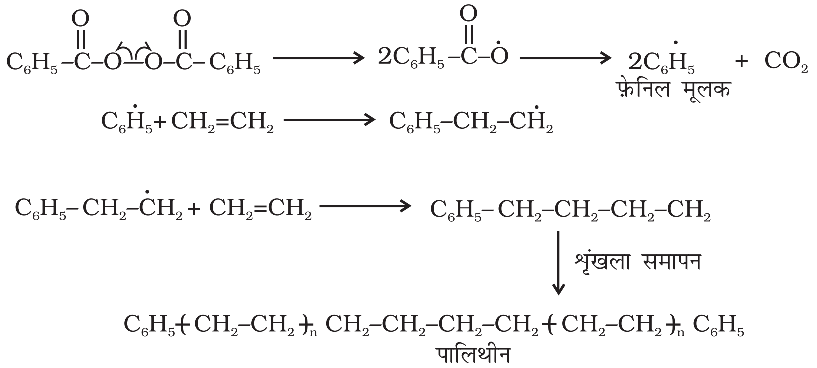
**15.6** चूँकि $(NH\text{-}CHR\text{-}CO)_n$ इकाई एकल एकलक इकाई से प्राप्त होती हैं इसलिए यह एक समबहुलक है।

**15.7** प्रत्यास्थ बहुलकों की श्रृंखलाएँ आपस में दुर्बल अंतराआण्विक बलों द्वारा जुड़ी रहती हैं। यह दुर्बल बल बहुलक को तानित होने देते हैं। श्रृंखलाओं के बीच कुछ तिर्यक संबंध भी होते हैं जो बल हटने पर बहुलक को संकर्ष कर प्रारंभिक स्थान पर ले आते हैं।

**15.8** योगज बहुलकन में समान अथवा भिन्न एकलक अणु एक साथ जुड़ कर बृहत् बहुलक अणु बनाते हैं। संघनन वह प्रक्रिया है जिसमें दो अथवा अधिक प्रकार के द्विक्रियात्मक अणु संघनन अभिक्रियाओं की श्रृंखला द्वारा कुछ सरल अणुओं के विलोपन से बहुलक बनाते हैं।

**15.9** सहबहुलकीकरण वह प्रक्रिया है जिसमें एक से अधिक प्रकार की एकलक स्पीशीज़ का बहुलकन किया जाता है। सहबहुलक में प्रत्येक एकलक की अनेक इकाइयाँ होती हैं। 1,3-ब्यूटाडाईन तथा स्टाइरीन और 1,3-ब्यूटाडाईन एवं ऐक्रिलोनाइट्राइल के सहबहुलक इसके उदाहरण हैं।

© NCERT not to be republished




**15.11** तापसुघट्य बहुलक को बार-बार तापन द्वारा मृदुलित और शीतलन द्वारा कठोर बनाया जा सकता है। अतः इसे बार-बार उपयोग किया जा सकता है। पॉलिथीन और पॉलिप्रोपिलीन आदि इसके उदाहरण हैं।
तापदृढ़ बहुलक स्थायी रूप से दृढ़ रहने वाला बहुलक है। यह साँचे में ढालने की प्रक्रिया में कठोर हो जाता है तथा जम जाता है और पुनः मृदुलित भी नहीं किया जा सकता। बैकालाइट और मेलैमीन-फॉर्मेल्डीहाइड बहुलक इसके उदाहरण हैं।

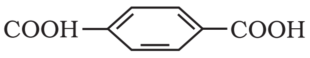
**15.12** (i) पॉलिवाइनिल क्लोराइड का एकलक $CH_2=CH-Cl$ (वाइनिल क्लोराइड) है। (ii) टेफ्लॉन का एकलक $CF_2=CF_2$ (टेट्राफ्लुओरोएथिलीन) है। (iii) बैकालाइट के बनने में प्रयुक्त होने वाले एकलक HCHO (फॉर्मेल्डीहाइड) और $C_6H_5OH$ (फ़ीनॉल) हैं।

**15.14** संरचना की दृष्टि से प्राकृतिक रबर एक रेखीय *सिस*-1,4-पॉलिआइसोप्रीन है। इस बहुलक में द्विआंबध आइसोप्रीन इकाइयों के $C_2$ और $C_3$ के मध्य स्थित होते हैं। द्विआबंध का *सिस* अभिविन्यास दुर्बल अंतराआण्विक बलों द्वारा प्रभावी आकर्षण के लिए शृंखलाओं को समीप नही आने देता। अतः प्राकृतिक रबर की कुंडलित संरचना होती है और यह प्रत्यास्थता प्रदर्शित करता है।

**15.16** नाइलॉन-6 की पुनरावृत एकलक इकाई $[NH(CH_2)_5\text{-}CO]$ है। नाइलॉन-6,6 बहुलक की पुनरावृत एकलक इकाई दो एकलकों हैक्सामेथिलीनडाइऐमीन और ऐडिपिक अम्ल से व्युत्पित होती है।

$[NH\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH\text{-}CO\text{-}(CH_2)_4\text{-}CO]$

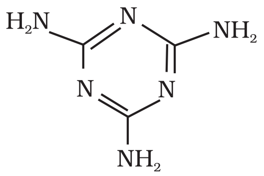
**15.17** एकलकों के नाम और संरचानाएं

| बहुलक | एकलकों के नाम | एकलकों की संरचनाएं |
|---|---|---|
| (i) ब्यूना-S | 1,3-ब्यूटाडाईन | $CH_2=CH-CH=CH_2$ |
| | स्टाइरीन | $C_6H_5CH=CH_2$ |
| (ii) ब्यूना-N | 1,3-ब्यूटाडाईन | $CH_2=CH-CH=CH_2$ |
| | ऐक्रिलोनाइट्राइल | $CH_2=CHCN$ |
| (iii) निओप्रीन | क्लोरोप्रीन | $CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$ |
| (iv) डेक्रॉन | एथिलीनग्लाइकॉल | $OHCH_2-CH_2OH$ |
| | टैरीथैलिक अम्ल |  |

not to be republished © NCERT

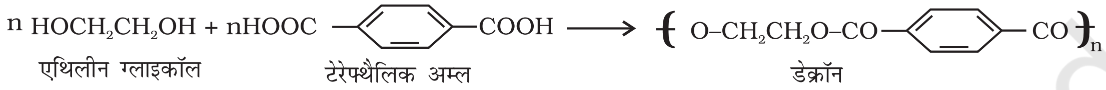
**15.18** बहुलक बनाने वाले एकलक हैं –

(i) डेकेनडाइआॅइक अम्ल $(HOOC(CH_2)_8COOH)$ और हैक्सामेथिलीन डाइऐमीन $H_2N(CH_2)_6NH_2$

(ii) 

एवं HCHO

**15.19** डेक्रॉन बनाने के लिए निम्नलिखित समीकरण है –




© NCERT not to be republished

# तकनीकी-शब्दसूची


| शब्द | | पृष्ठ सं. |
|---|---|---|
| | **अ** | |
| अंतरण-RNA | Transfer - RNA | 445 |
| अंतराआणिवक हाइड्रोजन आबंधन | Intermolecular bonding | 357 |
| अतिअम्लता | Hyperacidity | 466 |
| अनायनिक अपमार्जक | Non-ionic detergents | 475 |
| ऋणायनी अपमार्जक | Anionic detergents | 475 |
| अपचायी शर्करा | Reducing sugars | 433 |
| अपमार्जक | Detergents | 475 |
| अपवृत्त शर्करा | Invert sugar | 433 |
| अमोनीअपघटन | Ammonolysis | 408 |
| अर्ध संश्लेषित बहुलक | Semi - synthetic polymers | 450 |
| अल्प घनत्व पॉलिथीन | Low density polythene | 452 |
| असममित कार्बन | Asymmetric carbon | 320 |
| अस्वापक पीड़ाहारी | Non-narcotic analgesics | 468 |
| | **आ** | |
| आंतरआणिवक हाइड्रोजन आबंधन | Intramolecular bonding | 357 |
| आइसोल्यूसीन | Isoleucine | 437 |
| आक्सिडोरिडक्टेस | Oxidoreductase | 441 |
| आण्विक असममितता | Molecular asymmetry | 319 |
| आर्जिनीन | Arginine | 437 |
| | **इ, ई, उ** | |
| इलेक्ट्रॉन अपनयक समूह | Electron withdrawing group | 396 |
| इलेक्ट्रॉनरागी ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन | Electrophilic aromatic substitution | 356, 365 |
| इलेक्ट्रॉन दाता समूह (इलेक्ट्रॉन विमोचक समूह) | Electron donating group | 396 |
| इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन | Electrophilic substitution | 310 |
| ईटार्ड अभिक्रिया | Etard reaction | 378 |
| ईथर | Ethers | 338, 340, 342 |
| उच्च घनत्व पॉलिथीन | High density polythene | 452 |

| शब्द | | पृष्ठ सं. |
|---|---|---|
| उभयाविष्ट आयन/ ज़्विटर आयन | Zwitter ion | 438 |
| उभदंती नाभिकरागी | Ambident nucleophiles | 315 |
| | **ए** | |
| एकआण्विक नाभिकरागी प्रतिस्थापन | Substitution nucleophilic unimolecular | 317 |
| एकाइरल | Achiral | 320 |
| एन्जाइम | Enzymes | 441 |
| एन्जाइम का उत्प्रेरक कार्य | Catalytic action of enzymes | 463 |
| एन्जाइम संदमक | Enzyme inhibitors | 464 |
| एमीन | Amines | 405 |
| एस्टर | Esters | 346, 353 |
| एस्टरीकरण | Esterification | 353 |
| | **ऐ** | |
| ऐज़ोरंजक | Azo dyes | 423 |
| ऐनहाइड्राइड | Anhydrides | 392 |
| ऐनोमर | Anomers | 432 |
| ऐन्टीपायरेटिक | Antipyretic | 468 |
| ऐमिलोस | Amylose | 434 |
| ऐमिलोपेक्टिन | Amylopectin | 435 |
| ऐमीनो अम्ल | Amino acids | 436 |
| ऐरिलऐमीन | Arylamines | 407, 415 |
| ऐरिल हैलाइड | Aryl halides | 305 |
| ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन | Aromatic substitution | 356, 365 |
| ऐरोमैटिक वलय | Aromatic ring | 339 |
| ऐलानिन | Alanine | 437 |
| ऐलिलिक ऐल्कोहॉल | Allylic alcohols | 339 |
| ऐलिलिक हैलाइड | Allylic halides | 304 |
| ऐलोस्टीरिक सतह | Allosteric site | 464 |
| ऐल्काइन | Alkynes | 377 |
| ऐल्किलन | Alkylation | 416, 420 |
| ऐल्किलबेन्जीन | Alkylbenzenes | 391 |


© NCERT not to be republished

| | | |
|---|---|---|
| ऐल्किल हैलाइड | Alkyl halides | 303, 304 |
| ऐल्कीन | Alkenes | 309 |
| ऐल्केनएमीन | Alkanamines | 415 |
| ऐल्कोहॉल | Alcohols | 338 |
| ऐल्कोहॉलों की अम्लता | Acidity of alcohols | 351 |
| ऐल्डीहाइड | Aldehydes | 372 |
| ऐल्डोल अभिक्रिया | Aldol reaction | 386 |
| ऐल्डोल संघनन | Aldol condensation | 386 |
| ऐल्डोपेन्टोस | Aldopentose | 428 |
| ऐसिलन | Acylation | 416 |
| ऐस्पार्टिक अम्ल | Aspartic acid | 437 |
| ऐस्पेराजीन | Asparagine | 437 |
| ऐस्पिरिन | Aspirin | 469 |
| | **ओ, औ** | |
| ओलिगोसैकैराइड | Oligosaccharides | 428 |
| औषध | Drugs | 462 |
| औषध | Medicines | 462 |
| औषध-एन्जाइम अन्योन्यक्रिया | Drug - enzyme interaction | 464 |
| औषध-लक्ष्य अन्योन्यक्रिया | Drug - target interaction | 463 |
| औषध साबुन | Medicated soaps | 474 |
| | **क** | |
| काइरलता | Chirality | 319, 320 |
| कार्बधात्विक यौगिक | Organo-metallic compounds | 324 |
| कार्बोकैटायन | Carbocation | 318, 323 |
| कार्बोक्सिलिक अम्ल | Carboxylic acids | 372 |
| कार्बिलऐमीन अभिक्रिया | Carbylamine reaction | 417 |
| कार्बोहाइड्रेट | Carbohydrates | 427 |
| कीटोन | Ketones | 472 |
| कैनिज़ारो अभिक्रिया | Cannizzaro reaction | 387 |
| कोल्बे अभिक्रिया | Kolbe's reaction | 358 |
| कोल्बे वैद्युत अपघटन | Kolbe electrolysis | 398 |
| क्यूमीन | Cumene | 348 |
| क्लीमेन्सन अपचयन | Clemmensen reduction | 384 |
| क्रॉस ऐल्डोल संघनन | Cross aldol condensation | 387 |
| कृत्रिम मधुरक | Artificial sweetening agents | 472 |
| | **ग** | |
| गाटरमान अभिक्रिया | Gatterman reaction | |
| गाटरमान-कॉख अभिक्रिया | Gatterman - Koch reaction | 378 |
| गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण | Gabriel phthalimide synthesis | 410 |
| गोलिकाकार प्रोटीन | Globular proteins | 439 |
| ग्लाइकोजन | Glycogen | 436 |
| ग्लाइकोसाइडी बंध | Glycosidic linkage | 434 |
| ग्लाइसीन | Glycine | 437 |
| ग्लूकोनिक अम्ल | Gluconic acid | 430 |
| ग्लूकोस | Glucose | 428 |
| ग्लूटेमीन | Glutamine | 437 |
| ग्लूटैमिक अम्ल | Glutamic acid | 437 |
| ग्लिसरैल्डीहाइड | Glyceraldehyde | 430 |
| ग्राही | Receptors | 464 |
| ग्रीन्यार अभिकर्मक | Grignard reagent | 324 |
| | **च/ज** | |
| चक्रीय संरचना | Cyclic structure | 431 |
| जल में विलेय विटामिन | Water soluble vitamins | 442 |
| जीवाणुनाशी | Bactericidal | 470 |
| जीवाणु निरोधी | Bacteriostatic | 470 |
| जेमिनल हैलाइड | Geminal halides | 306 |
| जैवअणु | Biomolecules | 427 |
| जैवनिम्ननीय बहुलक | Biodegradable polymers | 458 |
| | **ट, ड** | |
| टाइरोसीन | Tyrosine | 437 |
| टॉलेन परीक्षण | Tollens' test | 384 |
| टेफलॉन | Teflon | 452 |
| टेरिलीन (पॉलिएस्टर) | Terylene | 454 |
| ट्राइसैकैराइड | Trisaccharides | 428 |
| ट्रिप्टोफेन | Tryptophan | 437 |
| डाइऐज़ोकरण | Diazotisation | 421 |
| डाइऐज़ोनियम लवण | Diazonium salt | 420 |
| डाइसैकैराइड | Disaccharides | 428, 433 |
| डिऑक्सीराइबोस | Deoxyribose | 436 |
| डिऑक्सीराइबोन्यूक्लीकअम्ल | Deoxyribonucleic acid | 443 |
| डी.डी.टी | DDT | 331 |






© NCERT not to be republished

| | | |
|---|---|---|
| | **त,थ,द,ध** | |
| तापदृढ़ बहुलक | Thermosetting polymers | 455 |
| तापसुघट्य बहुलक | Thermoplastic polymers | 452 |
| त्सीग्लर-नट्टा उत्प्रेरक | Ziegler - Natta catalyst | 454 |
| त्रिविम केंद्र | Stereo centre | 319 |
| थ्रिऑनीन | Threonine | 437 |
| दक्षिण ध्रुवण घूर्णक | Dextrorotatory | 319, 321 |
| दाढ़ी बनाने के साबुन | Shaving soaps | 474 |
| द्विआण्विक नाभिकरागी प्रतिस्थापन | Substitution nucleophilic bimolecular | 315 |
| धनायनी अपमार्जक | Cationic detergents | 476 |
| धुलाई के साबुन | Laundry soaps | 474 |
| ध्रुवण अघूर्णक | Optically inactive | 314 |
| ध्रुवण समावयवता | Optical isomerism | 319 |
| ध्रुवता | Polarity | 380 |
| | **न** | |
| नाइट्रोकरण | Nitration | 419 |
| नाइलॉन 6, 6 | Nylon 6, 6 | 453 |
| नाइलॉन 6 | Nylon 6 | 454 |
| नाभिकरागी प्रतिस्थापन | Nucleophilic substitution | 314, 325 |
| निओप्रीन | Neoprene | 457 |
| नोदक/प्रणोदक | Propellants | 331 |
| नोवोलेक | Novolac | 454 |
| न्यूक्लिओटाइड | Nucleotides | 444 |
| न्यूक्लिओसाइड | Nucleosides | 444 |
| न्यूक्लीक अम्ल | Nucleic acids | 443 |
| | **प** | |
| परिरक्षक | Preservatives | 473 |
| पाइरैनोस संरचना | Pyranose structure | 432 |
| पायसीकारक | Emulsifiers | 473 |
| पॉलिएमाइड | Polyamides | 453 |
| पॉलिएस्टर | Polyesters | 454 |
| पॉलिऐक्रिलोनाइट्राइल | Polyacrylonitrile | 452 |
| पॉलिथीन | Polythene | 451 |
| पॉलिसैकैराइड | Polysaccharides | 428, 434 |
| पॉलिहाइड्रिक यौगिक | Polyhydric compounds | 339 |
| पारदर्शी साबुन | Transparent soaps | 474 |

| | | |
|---|---|---|
| पी.एच.बी.वी | PHBV | 459 |
| पीड़ाहारी | Analgesics | 468 |
| पूतिरोधी | Antiseptics | 471 |
| पेप्टाइड आबंध | Peptide bond | 439 |
| पेप्टाइड बंध | Peptide linkage | 439 |
| प्रतिअम्ल | Antacids | 466 |
| प्रतिअवसादक औषध | Antidepressant drugs | 467 |
| प्रतिजननक्षमता औषध | Antifertility drugs | 471 |
| प्रतिजैविक | Antibiotics | 469 |
| प्रतिबिंबरूप | Enantiomers | 321 |
| प्रति सूक्ष्मजैविक (औषध) | Antimicrobial (drugs) | 470 |
| प्रतिहिस्टैमिन | Antihistamines | 466 |
| प्रत्यास्थ बहुलक | Elastomers | 456 |
| प्रशांतक | Tranquilizers | 467 |
| प्रसाधन साबुन | Toilet soaps | 474 |
| प्राकृतिक रबर | Natural rubber | 456 |
| प्राकृतिक बहुलक | Natural polymers | 449 |
| प्राणि मंड (स्टार्च) | Animal starch | 435 |
| प्रोटिक विलायक | Protic solvents | 317 |
| प्रोटीन | Proteins | 436 |
| प्रोटीन का विकृतीकरण | Denaturation of protein | 440 |
| प्रोटीनों की संरचना | Structure of proteins | 438 |
| प्रोलीन | Proline | 437 |
| | **फ** | |
| फिटिग अभिक्रिया | Fittig reaction | 329 |
| फिंकेल्स्टाइन अभिक्रिया | Finkelstein reaction | 310 |
| फ़ीनॉल | Phenols | 338 |
| फ़ीनॉलों की अम्लता | Acidity of phenols | 352 |
| फ़ेलिंग परीक्षण | Fehling's test | 385 |
| फ़ेनिल-ऐलानिन | Phenylalanine | 437 |
| फ्यूरेनोस | Furanose | 432 |
| फ्रक्टोज़ या फलशर्करा | Fructose | 432 |
| फ़्रीडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया | Friedel-Crafts reaction | 379 |
| फ्रेऑन प्रशीतक | Freon refrigerant | 331 |
| | **ब** | |
| बहुलक | Polymers | 449 |
| बहुलकन | Polymerisation | 449 |






© NCERT not to be republished

| | | |
|---|---|---|
| बार्बिट्यूरेट | Barbiturates | 468 |
| बेन्जिलिक ऐल्कोहॉल | Benzylic alcohols | 339 |
| बेन्जिलिक हैलाइड | Benzylic halides | 304, 318 |
| बेयर-अभिकर्मक | Baeyers' reagent | 377 |
| बैकेलाइट | Bakelite | 455 |
| ब्यूना-N | Buna - N | 458 |
| ब्यूना-S | Buna - S | 451 |
| | **भ** | |
| मंड, स्टार्च | Starch | 428 |
| मधुरक | Sweeteners | 472 |
| मार्कोनी कॉफ नियम | Markovnikov's rule | 337, 338 |
| मार्जन साबुन | Scouring soaps | 474 |
| माल्टोस (यवशर्करा) | Maltose | 433 |
| मुक्त मूलक | Free radical | 309 |
| मुक्त मूलक क्रियाविधि | Free radical mechanism | 453 |
| *मेथाइओनिन* | Methionine | 437 |
| मेलैमीन फार्मेल्डिहाइड बहुलक | Melamine - formaldehyde polymer | 455 |
| मोनोसैकैराइड | Monosaccharides | 428 |
| | **य, र** | |
| योगज बहुलक | Addition polymers | 450 |
| योगोत्पाद | Adduct | 346 |
| रबर | Rubber | 456 |
| रसायन चिकित्सा | Chemotherapy | 452 |
| राइबोस | Ribose | 443 |
| राइबोसोमल-RNA | Ribosomal - RNA | 445 |
| राइमर-टीमन अभिक्रिया | Reimer - Tiemann reaction | 359 |
| रासायनिक संदेशवाहक | Chemical messengers | 465 |
| रेज़िन | Resins | 460 |
| रेशे | Fibres | 453 |
| रेशेदार प्रोटीन | Fibrous proteins | 438 |
| रेसिमिक मिश्रण | Racemic mixture | 322 |
| रेसिमीकरण | Racemisation | 322 |
| रोज़ेनमुंड अपचयन | Rosenmund reduction | 377 |
| रोशेल लवण | Rochelle salt | 377 |
| | **ल** | |
| लक्ष्य-अणु | Molecular targets | 463 |
| *लाइसीन* | Lysine | 429 |
| लूइस क्षारक | Lewis bases | 405 |
| लैक्टोस, दुग्धशर्करा | Lactose | 425, 426 |
| ल्यूकास परीक्षण | Lucas test | 346 |
| *ल्यूसीन* | Leucine | 429 |
| | **व** | |
| वलय प्रतिस्थापन | Ring substitution | 391 |
| वल्कनीकरण | Vulcanisation | 449 |
| वसा अम्ल, वसीय अम्ल | Fatty acids | 381 |
| वसा में विलेय विटामिन | Fat soluble vitamins | 433 |
| वाइनिल ऐल्कोहॉल | Vinylic alcohol | 332 |
| वाइनिलक हैलाइड | Vinylic halides | 297 |
| वान्डरवाल्स बल | Van der waal forces | 304 |
| वामावर्ती/वामु ध्रुवण घूर्णक | Laevorotatory | 311 |
| विकृतीकरण | Denaturation | 352 |
| विटामिन | Vitamins | 433, 434 |
| विन्यास का प्रतिलोमन (प्रतीपन) | Inversion of configuration | 308 |
| विलियम्सन संश्लेषण | Williamson synthesis | 353 |
| विलोपन अभिक्रिया | Elimination reaction | 315 |
| विषमचक्रीय (हेट्रोसाइक्लिक) यौगिक | Heterocyclic compounds | 435 |
| विस्तृत स्पेक्ट्रम प्रतिजीवाणु | Broad spectrum antibiotics | 470 |
| विहाइड्रोजनन | Dehydrogenation | 347 |
| वुर्ट्ज अभिक्रिया | Wurtz reaction | 317 |
| वुर्ट्स-फिटिग अभिक्रिया | Wurtz-Fittig reaction | 322 |
| *वैलीन* | Valine | 429 |
| वैसोडाइलेटर या वाहिका विस्फारक | Vasodilator | 458 |
| वोल्फ-किश्नर अपचयन | Wolff - Kishner reduction | 376 |
| | **श** | |
| शोधन अभिकर्मक | Cleansing agents | 475 |
| शृंखला प्रारंभक पद | Chain initiating step | 451 |
| शृंखला संचरण पद | Chain propagating step | 451 |
| शृंखला समापन पद | Chain terminating step | 451 |


© NCERT not to be republished

| | | |
|---|---|---|
| | **स** | |
| संकीर्ण स्पेक्ट्रम प्रतिजीवाणु | Narrow spectrum antibiotics | 470 |
| संक्रमणहारी/विसंक्रामी | Disinfectants | 471 |
| संदेशवाहक RNA | Messenger - RNA | 445 |
| संनिधि डाइब्रोमाइड | Vicinal diobromide | 310 |
| संनिधि/विसनल हैलाइड | Vicinal halides | 306 |
| संघनन बहुलकन | Condensation polymers | 453 |
| संरचना-क्षारकता संबंध | Structure - basicity relationship | 414 |
| संश्लेषित रबर | Synthetic rubber | 457 |
| संश्लेषित/संशिलष्ट अपमार्जक | Synthetic detergents | 475 |
| संश्लेषित बहुलक | Synthetic polymers | 450 |
| सक्रिय सतह | Active site | 464 |
| सल्फोनेशन | Sulphonation | 419 |
| सहबहुलक | Copolymers | 451 |
| सहबहुलकन | Copolymerisation | 457 |
| साबुन | Soaps | 474 |
| साबुनीकरण | Saponification | 474 |
| सिस्टीन | Cysteine | 437 |
| सीमित स्पेक्ट्रम प्रतिजीवाणु | Limited spectrum antibiotics | 470 |
| सूक्रोस | Sucrose | 433 |
| सेरीन | Serine | 437 |
| सेलुलोस | Cellulose | 435 |
| सैन्डमायर अभिक्रिया | Sandmayer's reaction | 310, 421 |
| सैल्वरसैन | Salvarsan | 469 |
| स्कंदन | Coagulation | 440 |
| स्टीफैन अभिक्रिया | Stephen reaction | 377 |
| स्पर्धी संदमक | Competitive inhibitors | 464 |
| स्वार्ट्स अभिक्रिया | Swarts reaction | 310 |
| | **ह** | |
| हाइड्रोबोरोनन | Hydroboration | 345 |
| हॉफमान ब्रोमेमाइड निम्नीकरण अभिक्रिया | Hoffmann bromamide reaction | 410 |
| हिस्टिडीन | Histidine | 437 |
| हिस्टैमिन | Histamines | 467 |
| हिन्सबर्ग अभिकर्मक | Hinsberg's reagent | 417 |
| हेमीऐसीटैल | Hemiacetal | 383 |
| हेल-फोलार्ड-जेलिंस्की अभिक्रिया | Hell - Volhard Zelinsky reaction | 398 |
| हॉवर्थ संरचनाएं | Haworth structures | 432 |
| हैलोएरीन | Haloarene | 303, 347 |
| हैलोफार्म अभिक्रिया | Haloform reaction | 385 |
| हैलोऐल्केन | Haloalkane | 303 |

© NCERT not to be republished

# टिप्पणी

© NCERT
not to be republished